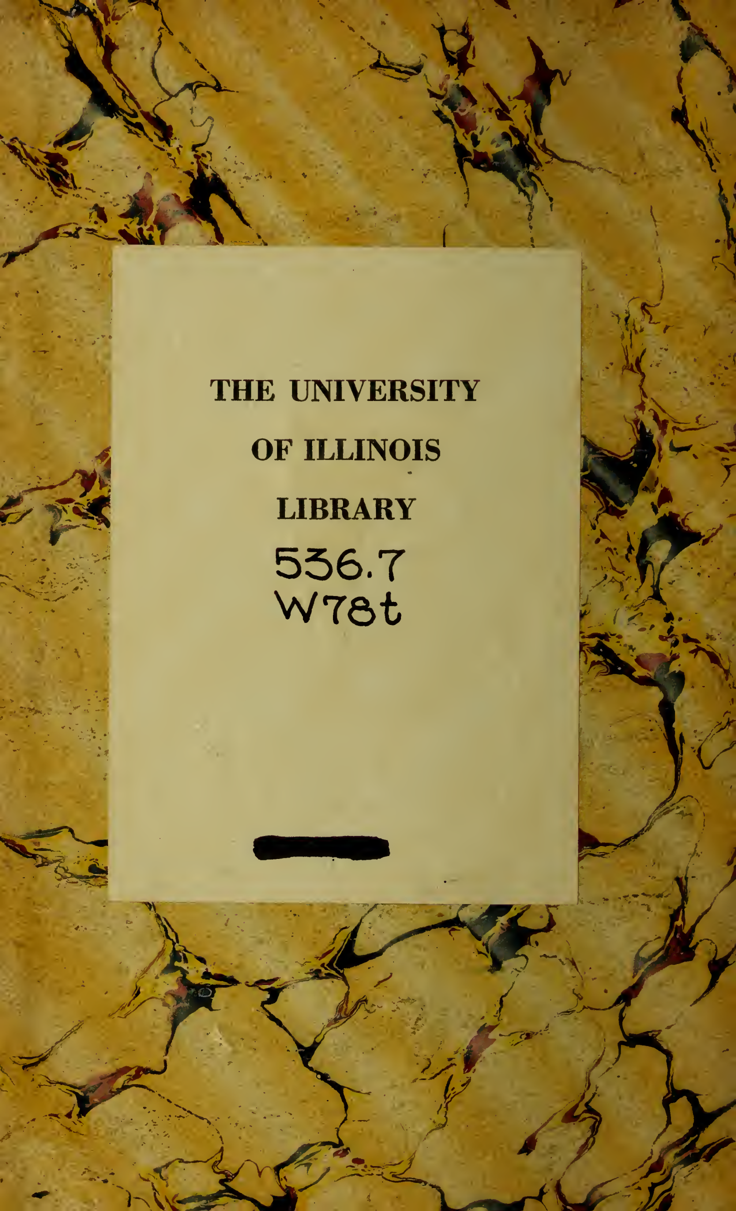
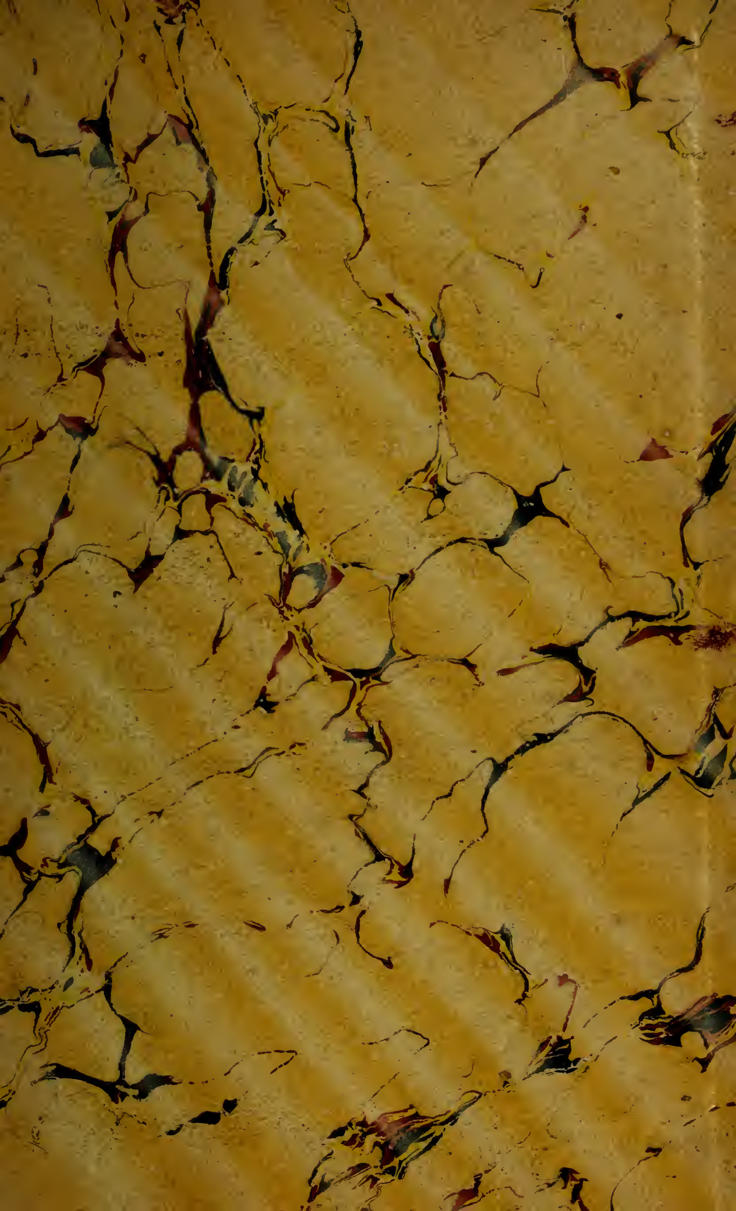

536.7
W78t


THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY
536.7
W78t
[redacted]



ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

SOUS LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

W. 1

Ce volume est une publication de l'Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire ; F. Lafargue, ancien élève de l'École Polytechnique, Secrétaire général, 46, rue Jouffroy (boulevard Malesherbes), Paris.

N° 20 A.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

THERMODYNAMIQUE

A L'USAGE

DES INGÉNIEURS

PAR

AIMÉ WITZ

Docteur ès sciences
Ingénieur des Arts et Manufactures
Professeur à la Faculté libre des Sciences de Lille

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
IMPRIMEURS-ÉDITEURS
Quai des Grands-Augustins, 55

G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
Boulevard Saint-Germain, 120

NOTATIONS

ADOPTÉES DANS CET OUVRAGE

—

$\mathfrak{T}$, travail exprimé en kilogrammètres ;
Q, chaleur exprimée en calories ;
J, équivalent mécanique de la chaleur ;
A, équivalent calorifique du travail ;
U, chaleur interne ;
p, pression exprimée en kilogrammes par mètre carré ;
v, volume exprimé en mètres cubes ;
t, température exprimée en degrés centigrades ;
T, température absolue ;
l, chaleur latente de dilatation à pression constante ;
h, chaleur latente de dilatation à volume constant ;
C, chaleur spécifique sous pression constante ;
C′, chaleur spécifique sous volume constant ;
S, entropie ;

R $= p_0 v_0 \alpha =$ constante des gaz ;

γ, rapport des chaleurs spécifiques à pression et volume constant ;

λ, chaleur totale d'échauffement et de vaporisation des liquides ;

r, chaleur latente de vaporisation ;

u, excès du volume spécifique d'une vapeur saturée sur son liquide ;

m, chaleur spécifique d'une vapeur saturée sèche ;

x, proportion de vapeur contenue dans un mélange ;

$\tau = \int_0^t \frac{dQ}{T}$, dQ étant la chaleur élémentaire du liquide ;

w, vitesse d'écoulement ;

ρ, coefficient économique ou rendement d'un cycle.

INTRODUCTION.

Cet Aide-Mémoire renferme l'énoncé des principes généraux de la Thermodynamique, dont la connaissance est nécessaire aux Ingénieurs. Nous les avons exposés dans l'ordre qui nous a paru le plus rationnel et le plus mnémonique, car il ne suffit pas d'avoir compris les théorèmes, il faut encore en retenir les formules, pour pouvoir s'en servir dans les applications.

Ce volume est l'introduction à l'Etude des machines thermiques en général et à la Théorie générique et expérimentale des machines à vapeur que nous publierons dans la suite, en conservant les mêmes notations et le même numérotage des équations.

Lille, Avril 1892.

CHAPITRE PREMIER

—

PRINCIPE DE MAYER

1. Equivalence de la chaleur et du travail ; énoncé du théorème — La Thermodynamique est entièrement fondée sur l'expérience : elle est indépendante de toute hypothèse faite sur la nature intime du calorique ; sa base indiscutable est constituée par deux principes, celui de Mayer et celui de Carnot, qui ont été formulés d'intuition par ces deux maîtres, et dont la vérité a été établie par l'observation des phénomènes.

Le premier principe s'énonce ainsi qu'il suit : « *Toutes les fois qu'un corps produit ou subit un travail, il disparaît de la chaleur ou bien*

il en apparaît ; et il existe un rapport unique et constant entre les quantités de travail et de chaleur qui dépendent les unes des autres ».

2. Démonstration expérimentale ; conditions du problème. — Pour démontrer l'exactitude de ce principe, il faut constater d'abord le fait de la transformation du travail en chaleur et de la chaleur en travail ; puis il est nécessaire de prouver que le rapport qui lie le travail dépensé à la chaleur créée est invariable, quel que soit le mode de transformation adopté et quelle que soit la substance mise en œuvre. Ce rapport s'appellera l'*équivalent mécanique de la chaleur* ou bien l'*équivalent calorifique du travail*, selon le sens dans lequel les phénomènes se succéderont ; sa valeur concrète dépendra évidemment des unités choisies pour la mesure du travail et de la chaleur.

Nombreuses et variées sont les expériences qui établissent le fait absolu de la transformation et il n'est point requis d'être physicien pour savoir le démontrer ; l'écolier qui frotte un bouton de cuivre sur une table pour l'échauffer en donne une preuve péremptoire. L'ajusteur qui travaille le fer découvre, pendant ses mois d'apprentissage, que le travail du marteau, de la lime

et du foret élève la température du métal : les ouvriers des arsenaux avaient remarqué depuis longtemps la chaleur dégagée dans l'alésage d'un canon de bronze, quand le comte de Rumford s'avisa de comparer cette chaleur dégagée au travail dépensé. Le frottement est une source de chaleur ; les essieux des voitures et les coulisseaux d'une glissière deviennent brûlants si les surfaces frottantes cessent d'être lubrifiées par un corps gras. Les artilleurs savent bien que les armes à feu s'échauffent davantage dans le tir à blanc que dans le tir avec projectiles : les savants ont discuté l'explication du fait, mais les servants de pièces n'ont pas lu les dissertations du général Saint-Robert et ils ont compris que le transport du projectile se paie en chaleur. Ce phénomène a peut-être suggéré à Séguin l'idée que, dans un cylindre de machine à vapeur, il devait disparaître du calorique à chaque coup de piston. Bref, il est certain qu'en dépensant du travail l'on crée de la chaleur et qu'on peut aussi créer un travail en dépensant de la chaleur.

Mais de là à conclure à la proportionnalité rigoureuse du travail et de la chaleur, il y avait loin et, malgré l'observation séculaire des faits, il fallut attendre qu'un médecin de Heilbronn, Robert Mayer, formulât, en 1842, le théorème de

l'équivalence rigoureuse. Sa démonstration eût été plus complète, si ce médecin avait été aussi habile physicien qu'il s'était montré profond philosophe; mais les collaborateurs ne lui manquèrent point et l'un d'eux partage même avec lui la gloire de la découverte du principe qu'on appelle le « principe de Mayer et de Joule ».

Pour démontrer l'équivalence, c'est-à-dire l'existence d'un rapport unique et constant entre le travail produit et la chaleur disparue, il faut de très nombreuses expériences ; de plus ces expériences doivent être simples, ne mettre en présence que les éléments à comparer et ne nécessiter que le plus petit nombre possible de corrections ; c'est le programme de Hirn. D'autre part, il est nécessaire que l'on évalue toute la chaleur dépensée et tout le travail accompli : cela paraît évident et pourtant on ne l'a pas toujours fait, parce que c'est souvent impossible, ainsi qu'en témoigne l'exemple suivant :

Chauffons un corps; la quantité de chaleur fournie à cet effet produit un triple résultat. Elle détermine d'abord une élévation de température, mesurable au thermomètre; en second lieu, elle cause une dilatation du corps, c'est-à-dire un changement de position de ses éléments moléculaires, ce qui coûte un certain tra-

vail inconnu, non mesurable, un travail de désagrégation des molécules, dit *travail interne;* enfin, par le fait même de la dilatation, il y a à développer un *travail extérieur,* pour refouler la pression exercée par les corps voisins et par l'atmosphère ambiante. En somme, une certaine quantité de chaleur donne un travail interne et un travail externe ; si l'on ne tenait pas compte du premier, on ferait une mauvaise détermination de l'équivalent.

Or, pourra-t-on, dans aucune expérience, calculer le travail interne? On ne le pourra jamais.

Mais alors, sera-t-il du moins possible de le supprimer ? Pas davantage.

Que reste-t-il à faire ? Il ne reste pas d'autre ressource que de l'éliminer des calculs.

Pour cela, on limite les opérations entre deux états définis du corps mis en œuvre et l'on passe de l'un à l'autre par des chemins différents, en mesurant chaque fois le travail extérieur produit.

Les quantités de chaleur appliquées à produire seulement le changement de température seront les mêmes ; le travail interne sera apparemment le même aussi ; la différence des quantités de chaleur dépensées dans les deux opérations sera donc l'équivalent de la différence des travaux extérieurs produits. Tel est le procédé adopté.

Nous avons dit qu'entre deux états identiques les travaux internes étaient les mêmes : cela revient à dire que le travail interne ne dépend que de l'état initial et final et nullement des états intermédiaires. Il en est *apparemment* ainsi, mais ce n'est pas d'une évidence mathématique : admettons-le néanmoins.

Connaissant toute la chaleur Q produite par un travail $\mathfrak{T}$, ou bien tout le travail $\mathfrak{T}$ résultant de la transformation de la chaleur Q, nous pourrons écrire :

$$(1) \qquad \begin{cases} \dfrac{\mathfrak{T}}{Q} = J & \text{et} \qquad \mathfrak{T} = JQ \\[2ex] \dfrac{Q}{\mathfrak{T}} = A & \text{et} \qquad Q = A\mathfrak{T} \end{cases}$$

Il est évident que les deux rapports sont inverses l'un de l'autre et nous aurons

$$J = \frac{1}{A}$$

Les expériences destinées à démontrer l'invariabilité du rapport et à fixer sa valeur exacte sont donc de deux natures : dans les unes, le travail engendre de la chaleur ; dans les autres, la chaleur disparaît et fournit du travail ; les premières donnent J, l'équivalent mécanique de la

chaleur, les secondes A, l'équivalent calorifique du travail.

Nous ne décrirons qu'une seule expérience de chaque espèce, mais nous réunirons dans un tableau synoptique les résultats obtenus.

3. Transformation du travail en chaleur ; expérience de Joule. — Cette expérience, qui est la première en date (elle fut faite en 1847) est aussi une des meilleures en principe et des plus simples dans sa forme.

Le savant anglais bat de l'eau dans un calorimètre, à l'aide d'un arbre à palettes : cet arbre porte un treuil, sur lequel s'enroulent en sens contraire deux cordons, passant respectivement sur des poulies, et portant à leurs extrémités deux poids P, qui sont les poids moteurs : en tombant ils mettent l'arbre en mouvement. Les palettes poussent l'eau devant elles ; mais celle-ci vient frapper des vannes fixes attachées à la paroi intérieure du calorimètre et elle s'échauffe par le frottement des palettes, des vannes et des parois du vase et par le frottement de ses molécules sur elles-mêmes. Il faut mesurer la chaleur produite et le travail dépensé.

Le poids total en eau du liquide et du calorimètre étant M, et la température s'élevant de

t_0 à t_1 la chaleur créée est égale à

$$M(t_1 - t_0)$$

Mais il faut tenir compte des pertes par rayonnement et par conductibilité. Or, dans les expériences de Joule, l'accroissement $(t_1 - t_0)$ ne dépasse guère un degré centigrade ; dans ces conditions, la perte atteint au plus le $\frac{1}{50}$ de la chaleur gagnée et, comme on peut le calculer au dixième près, on ne s'expose qu'à une erreur de $\frac{1}{500}$. L'évaluation du poids M est assurément plus délicate, mais l'erreur commise reste inférieure à $\frac{2}{500}$; il reste en tout une incertitude de $\frac{3}{500}$ sur la mesure du calorique.

La mesure du travail est moins exacte.

Les deux poids P tombent d'une hauteur H ; ils effectuent donc un travail 2PH. Mais tout ce travail n'est pas utilisé au battage de l'eau, car il faut en déduire : 1° le travail consommé par les résistances passives de l'appareil ; 2° la perte de force vive des poids moteurs au moment de leur arrêt ; 3° le travail résistant de l'air. Le premier déchet est le plus considérable et c'est le plus difficile à évaluer ; Joule le mesurait en faisant une expérience à blanc, sans eau ; l'enroulement des cordons était alors modifié de

manière à ce que l'un des poids descendait pendant que l'autre montait, et l'on cherchait quelle masse additionnelle π pouvait imprimer au système une vitesse de rotation égale à celle de l'expérience complète.

Ce poids π était à retrancher de P ; il ne dépassait pas $\frac{7}{1000}$ de P, mais comme une partie de ce travail échauffait les tourillons et qu'il contribuait par suite au chauffage de l'eau du calorimètre, Joule réduisait la valeur de ce terme de correction à $\frac{6,6}{1000}$ de P. En cela, il opérait au jugé et son calcul demeurait sujet à discussion : mais l'erreur commise ne pouvait être notable.

La seconde correction provenait de ce que les poids P étaient au repos au début de l'expérience et qu'ils arrivaient au bas de leur course avec une vitesse v, qu'il fallait mesurer, car il en résultait une perte de force vive égale à $\frac{Pv^2}{2g}$ pour chaque poids et à $\frac{Pv^2}{g}$ pour les deux poids. La vitesse v ne dépassait pas 25^{mm} par seconde ; la correction était donc faible.

Pour ce qui est du travail résistant de l'air, il fut estimé négligeable.

Joule opérait par séries d'expériences, au nombre de 30, durant 35 minutes environ, et il fit un grand nombre de séries, qui le condui-

sirent à attribuer à J la valeur de 424,9 le kilogrammètre et la calorie étant les unités de travail et de chaleur [1].

Les mêmes expériences furent répétées sur le mercure ; mais la chaleur spécifique de ce liquide étant beaucoup moindre que celle de l'eau, la variation $t_1 - t_0$ était plus grande et elle atteignait 8 degrés ; la correction calorifique devenait la plus importante. On trouva J = 425 et 426,3, soit en moyenne 425,65.

Enfin Joule modifia son appareil et il fit frotter l'une sur l'autre deux roues coniques en fonte de fer, immergées dans un calorimètre à mercure dont on mesurait l'élévation de température. Nous ne dirons pas les précautions qui durent être prises et les corrections qui furent faites pour augmenter le degré de précision de ces essais ; mais nous croyons devoir signaler un détail qui permettra de juger du soin avec lequel ces expériences furent conduites. L'appareil donnait une note stridente ; on chercha à évaluer le travail mécanique correspondant à ce mouve-

---

(1) Nous prenons pour unité de chaleur la calorie-kilogramme, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0 à 1° la température d'un kilogramme d'eau.

ment vibratoire pour le retrancher du travail total dépensé. A cet effet, Joule mesura le travail nécessaire pour donner naissance à un son, de même hauteur et de même intensité, sur une corde de violoncelle. Ces expériences donnèrent pour J la valeur 426,15.

M. Puluj reprit ces essais en 1875, et il perfectionna encore le dispositif primitif : il trouva 425,2.

Joule revint lui-même sur sa première expérience en 1878 : le calorimètre était mobile, mais il était maintenu à la façon du frein dynamométrique de Prony, ce qui facilitait la mesure du travail dépensé sur l'eau et dispensait de toute correction. Le résultat fut encore 425.

En 1879, M. Rowland améliora le procédé et il assigna à J une valeur de 426,4, quand l'eau avait 20° ; mais cette valeur devenait égale à 421,6 à 30° ; cette diminution paraît due à ce que la capacité calorifique de l'eau diminue quand sa température augmente.

4. Transformation de la chaleur en travail ; Expérience de Hirn. — Il était nécessaire de déterminer A avec non moins de rigueur qu'on avait mesuré J : mais l'expérience présentait des difficultés bien plus grandes ; Hirn

réussit néanmoins à les surmonter, et cela, non pas en opérant dans un laboratoire, mais en observant ce qui se passe dans une machine à vapeur industrielle. C'est un bel exemple des services que l'industrie peut rendre à la science, par voie de réciprocité.

Une machine à vapeur consomme de la chaleur en produisant du travail : le rapport des calories transformées aux kilogrammètres produits nous fait connaître A.

Pour mesurer les calories transformées, il faut évaluer la chaleur totale que possède la vapeur en sortant du cylindre ; il faut, d'autre part, calculer le travail brut produit sur le piston.

La chaleur totale apportée au cylindre par la vapeur sera connue, quand on saura quelle est la quantité de vapeur servie au cylindre par coup de piston P_1 et qu'on aura déterminé sa température t ; appelons Q_1 cette quantité de chaleur. Nous arrivons par la formule de Regnault, à la relation

$$Q_1 = P_1 (606,5 + 0,305t).$$

Il faudra donc jauger l'eau fournie par heure à la chaudière pour maintenir son niveau constant, puis on divisera cette quantité par le nombre de coups de piston ; on relèvera en même

temps la température moyenne de cette chaudière. Il y aura des corrections à faire, car la vapeur n'est pas rigoureusement sèche, et, il ne doit pas s'en perdre par les fuites ; on éliminera les pertes de température subies dans les conduites en prenant la température le plus près possible de la chaudière. Tout cela est fort délicat, mais c'est possible. Hirn l'a fait.

La chaleur possédée par la vapeur à sa sortie du cylindre est plus difficile encore à déterminer ; nous l'appellerons Q_2. Cette chaleur passe au condenseur : soit P_2 la quantité d'eau fournie au condenseur par coup de piston moteur ; l'eau avait été injectée à une température τ et elle sortait à une température τ' ; nous aurons donc

$$Q_2 = P_2 (\tau' - \tau)$$

La chaleur transformée était dès lors connue :

$$Q = Q_1 - Q_2$$

Il est vrai qu'il s'est perdu de la chaleur par le rayonnement du cylindre, et cette chaleur doit être retranchée de Q ; appelons-la R. Hirn l'a estimée approximativement à $1^{cal},5$ par coup de piston.

La chaleur Q — R a donné naissance à un travail $\mathfrak{T}$ qui a été mesuré à l'aide de l'indicateur de Watt ; c'est un manomètre enregistreur qui

marque la pression exercée par la vapeur sur le piston aux différents points de la course et qui permet de déterminer la pression moyenne par coup de piston. S étant la section du piston, P_m la pression moyenne C, la course, on calculera le travail par coup de piston à l'aide de la formule

$$\mathfrak{C} = SP_mC$$

$\mathfrak{C}$ est exprimé en kilogrammètres, si la pression est estimée en kilogrammes et la course en mètres.

Il vient en dernière analyse :

$$A = \frac{Q - R}{\mathfrak{C}}$$

De nombreuses expériences faites d'après ce programme sur une machine de 130 chevaux ont permis à Hirn de formuler la loi suivante :

« Quelles que soient la pression, la température, et la détente de la vapeur dans une machine, il manque toujours dans l'eau de condensation une quantité de chaleur proportionnelle à la totalité du travail fourni par le moteur. »

La valeur de A a oscillé entre $\frac{1}{420}$ et $\frac{1}{432}$ [1].

[1] Hirn. — *Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur* ; 3e édition. Paris, 1875, p. 118, t. I.

5. Tableau des expériences faites

Un grand nombre d'expérimentateurs ont pris nation exacte de J et de A : nous réunissons travaux.

Nature des expériences	Expérimentateurs	Substance mise en œuvre	Année de l'expérience	Valeur de J
TRANSFORMATION DU TRAVAIL EN CHALEUR				
Frottement.	Joule	Eau	1847	424,9
//	//	Mercure	//	425,6
//	//	Fonte de fer	//	426,1
//	Hirn	Eau	1858	432
//	Puluj	Fonte de fer	1875	425,2
//	Joule	Eau	1878	425
//	Rowland	//	1879	425,6
//	Miculescu	//	1892	426,7
Forage des métaux . .	Hirn	Fer	1858	425
Ecrasement.	//	Plomb	//	424,5
Ecoulement sous pression. . . .	Joule	Eau	1845	422,4
Ecoulement sous pression. . . .	Hirn	//	1858	433
Compression.	Joule	Air	1845	443,8
Traction. . .	Edlund	Laiton	1865	428,3
//	//	Cuivre	//	430
//	//	Argent	//	433
Traction. . .	Haga	Acier	1882	437,8
//	//	Argent	//	428,1

pour déterminer la valeur de J.

pour objectif de leurs recherches, la détermi-
dans les tableaux ci-dessous, le résultat de leurs

Nature des expériences	Expérimentateurs	Substance mise en œuvre	Année de l'expérience	Valeur de J
Chute d'un liquide . .	Cantoni et Gerosa	Mercure	//	423,8
Vaporisation.	Pérot	Eau	1888	424,6
Chaleur des courants électriques.	Favre	//	1857	443
//	Quintus Icilius	//	1857	460
//	Dieterici	//	1889	432
Frottement électrique.	Joule	//	1843	447
//	Le Roux	//	1857	442
//	Violle	Cuivre	1870	435,2
//	//	Etain	//	435,8
//	//	Plomb	//	437,4
//	//	Aluminium	//	434,9
//	d'Arsonval	Cuivre	1891	423
Rayonnement	Sahulka	Mercure	1891	426,3
TRANSFORMATION DE LA CHALEUR EN TRAVAIL				
Expansion. .	Joule	Air	1845	437,8
Travail de la pile. . . .	Favre	//	1857	444
Machine à vapeur. . . .	Hirn	//	1860	426

La valeur des diverses expériences dont nous venons de rapprocher les résultats est trop inégale pour nous autoriser à en faire la moyenne ; il faudrait pour cela affecter chaque résultat d'un coefficient, exprimant son poids, ce qui est impossible. Mais nous voyons que les valeurs de J trouvées par l'expérience ne diffèrent entre elles que de quantités imputables aux erreurs d'observation, et nous sommes autorisés à conclure qu'il existe un rapport unique et constant entre les quantités de chaleur et de travail correspondantes dans un même phénomène : c'est ce qu'il fallait démontrer pour établir la vérité du premier principe. Pour ce qui est de la valeur exacte de ce rapport, elle est certainement comprise entre les nombres 420 et 440 ; la valeur la plus probable est un peu supérieure à 425 ; c'est cette dernière qui a été adoptée.

Nous dirons donc que, pour produire une calorie, il faut effectuer un travail de 425 kilogrammètres et que, réciproquement, une calorie peut donner, par transformation, 425 kilogrammètres :

$$\mathcal{T} = 425\ Q$$

$$Q = \frac{1}{425}\ \mathcal{T}\ ^{(1)}.$$

(1) Dans le système C. G. S. c'est l'*erg* qui est l'unité de travail ; $J = 4{,}17 \times 10^{10}$.

Ces équations se simplifieraient et deviendraient

$$\varpi = Q \quad \text{et} \quad Q = \varpi,$$

si l'on adoptait, comme Rankine et Clausius l'ont proposé, pour unité de chaleur celle qui correspond à l'unité de travail ; mais tant que J et A ne seront pas mieux connus, il n'y a pas lieu d'introduire cette réforme.

6. Traduction analytique du premier principe. — Le premier principe étant acquis, il convient de lui donner une expression analytique : pour cela, il faut étudier plus complètement les effets de la chaleur.

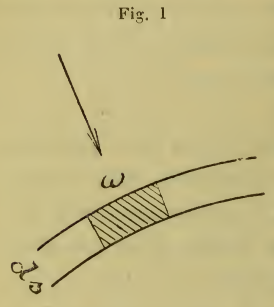
Quand on communique de la chaleur à un corps, on augmente son énergie, c'est-à-dire qu'on augmente sa puissance de travail. Ce travail disponible peut être dépensé à l'intérieur du corps ou bien à l'extérieur. A l'intérieur, il sera employé soit à augmenter la chaleur sensible du corps, soit à modifier la disposition de ses molécules ; à l'extérieur, il consistera à vaincre les forces extérieures, telles que la pression du milieu ou la pesanteur, ou bien encore il modifiera la puissance vive du corps en mouvement. Appelons H le travail intérieur et W le travail ex-

térieur, nous aurons donc

$$Q = A\,(H + W)$$

Décomposons W en ses éléments. Si le corps est plongé dans un milieu qui exerce sur lui une pression p par unité de surface, il est aisé de calculer le travail correspondant à un changement de volume de v_0 à v_1. En effet, sur un élément ω, la pression est $p\omega$ (*fig.* 1) et le travail élémentaire correspondant à un déplacement ds normal à l'élément sera $p\omega ds$ ou pdv. Le travail total sera donc, pour un changement de volume total de v_0 à v_1,

Fig. 1



$$\int_{v_0}^{v_1} pdv$$

La modification de puissance vive peut être représentée par

$$\sum \tfrac{1}{2}\, m\,(w_1^2 - w_0^2),$$

si le corps est formé de masses m passant de la

vitesse w_0 à la vitesse w_1 ; il vient donc pour le travail extérieur W,

$$W = \int_{v_0}^{v_1} pdv + \sum \frac{1}{2} m (w_1^2 - w_0^2).$$

Mais le plus fréquemment la pression superficielle est la seule force extérieure à considérer et l'on a alors simplement

$$W = \int_{v_0}^{v_1} pdv.$$

Nous sommes donc conduits à l'équation

$$Q = A (H + \int_{v_0}^{v_1} pdv).$$

Or, Clausius a représenté AH par la fonction U, qui a été appelée *chaleur interne* [1] ; l'équa-

---

[1] Il n'est point inutile de faire connaître les diverses dénominations qui ont été proposées pour la fonction U. Thomson l'avait nommé *The Mecanical Energy of a body in a given state ;* Kirchoff avait choisi le nom de *Wirkungs function ;* Zeuner préféra le nom de *Innere Wœrme*, que Hirn a traduit en français par les mots *chaleur interne*. C'est cette dernière dénomination qui tend à prévaloir. Ajoutons que la fonction désignée par Neumann sous le nom de *postulat du système* (*das Postulat des Systèmes*) n'est pas autre chose que la fonction U : AdU est *l'énergie* de Clausius.

tion s'écrit alors, en désignant par U_0 et U_1 les valeurs initiale et finale de U,

$$Q = U_1 - U_0 + A\int_{v_0}^{v_1} pdv,$$

et, sous la forme différentielle, elle devient

$$(2) \qquad dQ = dU + Apdv.$$

C'est la traduction du principe de Mayer.

7. Étude de la fonction U. — La fonction U mérite d'arrêter notre attention, car elle joue un grand rôle en Thermodynamique.

La chaleur interne est la somme de la chaleur sensible au thermomètre introduite dans un corps et de la chaleur consommée par le travail intérieur : la première partie seulement de cette chaleur réprésente de la chaleur réellement existante, tandis que l'autre partie est relative à de la chaleur consommée par le travail intérieur.

Nous dirons encore, d'une autre façon, que la chaleur interne est l'excès de la chaleur totale à fournir sur la chaleur équivalente au travail ex-

térieur, car

$$dU = dQ - Apdv.$$

On peut admettre que la somme des valeurs de $dQ - Apdv$ entre deux états d'un corps est indépendante de la série des transformations subies par ce corps et qu'elle est déterminée par ses états extrêmes; c'est donc une fonction de p et de v.

Voici par suite ce que nous savons de U : c'est une fonction de p et de v, qui ne dépend que de l'état initial et final ; cette fonction existe. Nous ne saurions en dire autant de Q, ainsi que nous le verrons plus loin.

Conséquences analytiques de l'équation du premier principe. — L'état d'un corps est complètement déterminé par sa pression et son volume, d'où résulte sa température ; il le serait de même par son volume et sa température, ou par sa pression et sa température. Considérons donc tour à tour U, qui est une fonction de p et de v, comme une fonction de v et de t ou de p et de t.

Posons d'abord

$$dU = \frac{dU}{dv}\,dv + \frac{dU}{dt}\,dt.$$

il vient :

$$(3)\qquad \left\{\begin{aligned} dQ &= \frac{dU}{dv}\,dv + Apdv + \frac{dU}{dt}\,dt \\ &= \left(\frac{dU}{dv} + Ap\right) dv + \frac{dU}{dt}\,dt \\ &= ldv + C'\,dt, \end{aligned}\right.$$

si nous posons

$$(4)\qquad l = \frac{dU}{dv} + Ap$$

et

$$(5)\qquad C' = \frac{dU}{dt};$$

on voit sans peine que l est la *chaleur latente de dilatation* et que C′ est la *chaleur spécifique sous volume constant.*

Faisons ensuite

$$dU = \frac{dU}{dp}\,dp + \frac{dU}{dt}\,dt.$$

Nous aurons

$$dQ = \frac{dU}{dp}\,dp + \frac{dU}{dt}\,dt + Apdv.$$

Mais on peut exprimer dv en fonction des deux variables p et t :

$$dv = \frac{dv}{dp}\,dp + \frac{dv}{dt}\,dt.$$

D'où :

$$(6)\left\{\begin{array}{l} dQ=\left(\frac{dU}{dp}+Ap\frac{dv}{dp}\right)dp+\left(\frac{dU}{dt}+Ap\frac{dv}{dt}\right)dt= \\ \quad =hdp+Cdt, \end{array}\right.$$

si nous posons

$$(7) \qquad h=\frac{dU}{dp}+Ap\frac{dv}{dp}$$

et

$$(8) \qquad C=\frac{dU}{dt}+Ap\frac{dv}{dt};$$

h est la *chaleur latente d'augmentation de pression* et C est la *chaleur spécifique sous pression constante.*

9. Relations entre les coefficients différentiels représentant les constantes de la physique. — On déduit de ces équations la relation suivante entre les deux chaleurs spécifiques :

$$(9) \qquad C=C'+Ap\frac{dv}{dt}.$$

On y reconnaît facilement que la chaleur spécifique sous pression constante est plus grande

que la chaleur spécifique sous volume constant de la quantité $\mathrm{A}p\,\frac{dv}{dt}$, qui représente la chaleur consommée pour donner naissance au travail extérieur nécessité par l'accroissement de volume correspondant.

Ces deux chaleurs spécifiques sont des coefficients différentiels, qui se présentent sous la forme de dérivées partielles. Ainsi, soit un corps dont on élève la température de dt, et qui se dilate à pression constante : nous ferons donc $dp = 0$ dans l'équation $d\mathrm{Q} = hdp + \mathrm{C}dt$ et il viendra

$$\mathrm{C} = \frac{d\mathrm{Q}}{dt};$$

c'est la chaleur spécifique à pression constante. Si la température était restée constante dans l'apport de chaleur, nous aurions eu

$$h = \frac{d\mathrm{Q}}{dp}.$$

Mêmes remarques pour C′ et l. Les coefficients $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$ et $\frac{dv}{dt}$ sont les coefficients de dilatation sous pression constante α et sous volume constant α, et le coefficient de compressibilité sous

température constante μ. Or, comme on peut écrire

$$\frac{dv}{dp} = -\frac{\frac{dt}{dp}}{\frac{dt}{dv}} = -\frac{\frac{dv}{dt}}{\frac{dp}{dt}}$$

on obtient la relation

$$v_0 \mu = \frac{v_0}{p_0} \frac{\alpha}{\alpha'}$$

qui lie entre eux ces divers coefficients.

10. Relations entre C, C$'$, l et h. — Remarquons que toutes les équations précédentes se rapportent à l'unité de poids du corps, c'est-à-dire au kilogramme ; p est la pression en kilogrammes par mètre carré et v est le volume spécifique du kilogramme, c'est-à-dire l'inverse du poids spécifique exprimé en kilogrammes par mètre cube.

Les coefficients C, C$'$, l et h correspondent à un état du corps défini par deux des trois variables p, v et t : en changeant de variables, on peut établir des relations importantes entre elles.

Ainsi, comparons les équations (3) et (6) :

$$dQ = l\,dv + C'dt$$
$$dQ = h\,dp + C\,dt$$

Pour passer du premier système de variables au second, il suffit de remarquer que v est une fonction de p et de t ; donc

$$dv = \frac{dv}{dt}\,dt + \frac{dv}{dp}\,dp.$$

Portons cette valeur dans l'équation en dv et dt :

$$dQ = l\,\frac{dv}{dp}\,dp + l\,\frac{dv}{dt}\,dt + C'dt.$$

Cette valeur doit être identique à la valeur fournie par l'équation (3) ; comparons donc ces deux expressions de dQ.

$$\begin{cases} dQ = l\,\dfrac{dv}{dp}\,dp + \left(l\,\dfrac{dv}{dt} + C'\right)dt \\ dQ = \qquad hdp + Cdt \end{cases}$$

On en conclut :

$$h = l\,\frac{dv}{dp} \tag{10}$$

$$C = l\,\frac{dv}{dt} + C' \tag{11}$$

11. Valeur concrète de p et de r. — Nouvelle expression de dQ. — Nous avons intérêt à présenter l'équation fondamentale de l'équivalence sous une autre forme, qui nous sera d'une grande utilité.

Considérons U comme une fonction de p et de v : nous aurons

$$dU = \frac{dU}{dv}\, dv + \frac{dU}{dp}\, dp$$

et

$$dQ = \frac{dU}{dp}\, dp + \left(\frac{dU}{dv} + Ap\right) dv.$$

On peut introduire dans cette équation les chaleurs spécifiques.

En effet, si nous chauffons un corps à volume constant, il n'y a pas de travail extérieur produit et nous obtenons, en faisant $dv = 0$,

$$dQ = \frac{dU}{dp}\, dp\,;$$

or, la chaleur fournie dQ n'est pas autre chose que ce que l'on appelle en physique la chaleur spécifique à volume constant, C′ ; car dans l'hypothèse que nous avons faite, $\frac{dQ}{dt} = C'$. Il vient donc :

$$\frac{dU}{dp}\, dp = C'dt.$$

et

$$\frac{dU}{dp} = C' \frac{dt}{dp}.$$

Supposons au contraire que l'échauffement ait lieu sous pression constante et que $dp = 0$. Alors

$$dQ = \left(\frac{dU}{dv} + Ap\right) dv.$$

Mais, la chaleur dQ n'est pas autre chose que Cdt et nous pouvons écrire

$$\left(\frac{dU}{dv} + Ap\right) dv = Cdt$$

ou bien

$$\frac{dU}{dv} + Ap = C\frac{dt}{dv};$$

$\frac{dt}{dp}$ et $\frac{dt}{dv}$ sont les dérivées partielles de t par rapport à p et à v.

En portant ces valeurs dans l'équation ci-dessus en dQ, nous obtenons :

$$(12) \qquad dQ = C' \frac{dt}{dp} dp + C' \frac{dt}{dv} dv.$$

12. Considérations sur les fonctions Q et U. — Bien que nous puissions calculer la valeur de dQ, nous ne sommes point autorisés à en conclure à l'existence d'une fonction Q : en réalité, la fonction Q n'existe pas, nous l'avons déjà dit.

dQ représente la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer 1 kilogramme d'un corps de la pression p et du volume v à la pression $p + dp$ et au volume $v + dv$. Si la transformation est finie, la chaleur mise en œuvre ne dépend pas seulement des états extrêmes considérés, mais elle dépend encore des phases intermédiaires de la transformation.

U au contraire ne dépend que de l'état du corps, car c'est la quantité de chaleur nécessaire pour opérer l'échauffement et produire le travail moléculaire intérieur : quand on passe d'un état à un autre, U éprouve une variation définie par les états extrêmes et nullement par les états intermédiaires. Si le corps revient à son état initial, U reprend sa valeur initiale.

Mais nous ne connaissons pas la valeur absolue de la fonction U et nous ne pouvons apprécier que ses changements.

Il nous a paru nécessaire de bien établir ce qu'il en est de Q et de U.

Formulaire

(1) $$\mathfrak{T} = JQ \quad \text{et} \quad Q = A\mathfrak{T}$$

(2) $$dQ = dU + Apdv$$

(3) $$dQ = ldv + C'dt$$

$$l = \frac{dU}{dv} + Ap \tag{4}$$

$$C' = \frac{dU}{dt} \tag{5}$$

$$dQ = hdp + Cdt \tag{6}$$

$$h = \frac{dU}{dp} + Ap\,\frac{dv}{dp} \tag{7}$$

$$C = \frac{dU}{dt} + Ap\,\frac{dv}{dt} \tag{8}$$

$$C = C' + Ap\,\frac{dv}{dt} \tag{9}$$

$$h = \quad \frac{dv}{dp} \tag{10}$$

$$C = \frac{ldv}{dt} + C' \tag{11}$$

$$dQ = C'\,\frac{dt}{dp}\,dp + C\,\frac{dt}{dv}\,dv. \tag{12}$$

CHAPITRE II

—

PRINCIPE DE CARNOT

13. Type général des machines à feu. — Le premier principe nous a donné une relation entre la chaleur et le travail équivalent en nous faisant connaître le nombre de calories que peut fournir un kilogrammètre : le second principe nous donnera une relation entre les quantités de chaleur mises en œuvre et les températures.

Avant d'énoncer ce principe, il nous faut d'abord exposer les idées qui ont conduit Sadi Carnot à formuler la loi fondamentale de la transformation continue de la chaleur en travail en tenant compte des températures auxquelles s'effectue cette transformation.

Toutes les machines motrices de l'industrie tirent leur puissance de la chaleur : les moteurs hydrauliques ou électriques et les moteurs animés eux-mêmes ne font point exception à cette règle générale ; mais nous ne nous occuperons ici que des *machines à feu,* dites *machines thermiques.*

C'est par l'étude de leur fonctionnement et par l'analyse des moyens particuliers employés dans ces moteurs que Carnot a réussi à définir les conditions dans lesquelles la puissance motrice de la chaleur est maximum.

Dans toute machine thermique, un combustible est brûlé ; la chaleur qui résulte de cette opération dilate un gaz ou une vapeur, et lui fait acquérir une tension déterminée, laquelle vient s'exercer sur le piston mobile d'un cylindre et le fait avancer : c'est la course *N* (*avant*). Or, pour produire un mouvement continu, il est nécessaire de faire succéder à la course *N* (*avant*) une course Æ (*arrière*) : ce résultat s'obtient en diminuant la pression du fluide, de manière à ce que le piston soit amené à reculer et à revenir sur ses pas. Cette diminution de la pression du fluide sera le résultat de la soustraction d'une quantité déterminée de chaleur.

Pour produire une évolution complète, il faut

donc alternativement chauffer le fluide au contact d'une *source* de chaleur ou *foyer* et le refroidir au contact d'un *réfrigérant*. Sadi Carnot s'en était bien rendu compte et il en avait conclu que la production de la puissance motrice était due au transport de la chaleur d'un corps chaud sur un corps froid. C'est à cette chute de la chaleur, du niveau de la température du foyer à celui de la température du réfrigérant, qu'il attribuait la production du travail. La découverte du principe de l'équivalence a réformé cette idée fausse : le travail n'est point dû à la chute, mais à la transformation du calorique, et l'équation est facile à poser. Admettons que le foyer ait cédé Q_1 calories et que le réfrigérant en ait repris Q_2 ; une quantité de chaleur $Q_1 - Q_2$ a disparu dans l'opération et nous savons qu'elle a donné naissance à un travail $\mathcal{T}$, dont la valeur sera égale à $J(Q_1 - Q_2)$; les expériences de Hirn ont établi ce fait à l'évidence.

14. Cycle de Carnot. — Mais si Carnot avait des idées fausses sur l'origine du travail, il n'en a pas moins découvert avec une admirable perspicacité les conditions qui rendent le travail maximum, et il a indiqué la manière dont il fallait diriger les opérations pour obtenir ce résultat.

Ces opérations doivent constituer un *cycle*, c'est-à-dire une série fermée, ramenant le corps à son état initial : le cycle le plus simple, donnant en même temps le rendement maximum doit être composé ainsi qu'il suit :

1° Le fluide est maintenu au contact du foyer, de conductibilité parfaite, de capacité infinie, à une température T_1, et on le fait détendre ; son volume augmente, sa pression diminue, mais sa température reste constante ;

2° Supposons maintenant le fluide renfermé dans une enceinte dépourvue de conductibilité, dont les parois ne puissent ni céder, ni prendre de chaleur ; sa détente continuant, sa température baissera, jusqu'en T_2 par exemple ;

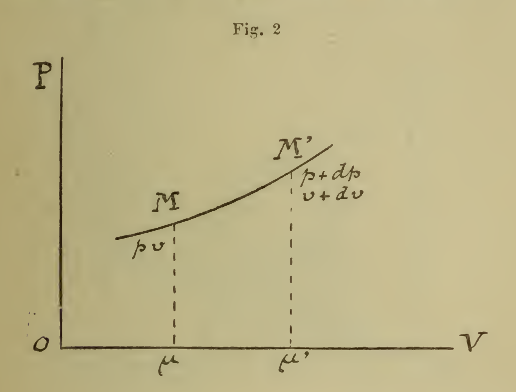
3° Mettons le fluide au contact du réfrigérant, à cette même température T_2, et admettons qu'il soit aussi de conductibilité parfaite et de capacité infinie, de telle sorte qu'on puisse comprimer le fluide, sans que sa température cesse d'être égale à T_2 ;

4° Pour fermer le cycle, il suffira d'achever la compression dans une enceinte imperméable, de manière à ramener le fluide à son volume primitif et à sa température initiale T_1.

L'ensemble des opérations que nous venons de décrire constitue le *cycle de Carnot*.

15. Représentation graphique des cycles d'après Clapeyron. — On suit assez péniblement la description que nous venons de faire, mais Clapeyron a imaginé de donner une représentation graphique de la série des opérations d'un cycle et ce procédé facilite singulièrement l'intelligence de la chose, parce qu'il la peint aux yeux et qu'il frappe ainsi mieux l'esprit.

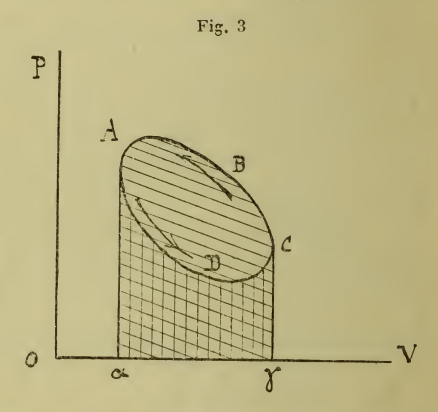
Fig. 2



Voici sur quelle convention repose le procédé de Clapeyron. L'état d'un corps est, en général, déterminé quand on connaît son volume v et sa pression p ; v sera pour nous son volume spécifique, c'est-à-dire le volume de l'unité de poids : la température t se déduit de p et de v, et il n'y a en somme que deux variables indépendantes.

Or, prenons deux axes rectangulaires *ov* et *op*, sur lesquels nous porterons le volume en abscisse et les pressions en ordonnée ; soit donc $o\mu = v$ et $M\mu = p$. Le point M répond à un état déterminé du corps ; c'est le point figuratif de cet état, défini par le volume v et la pression p. Si le corps éprouve une transformation élé-

Fig. 3

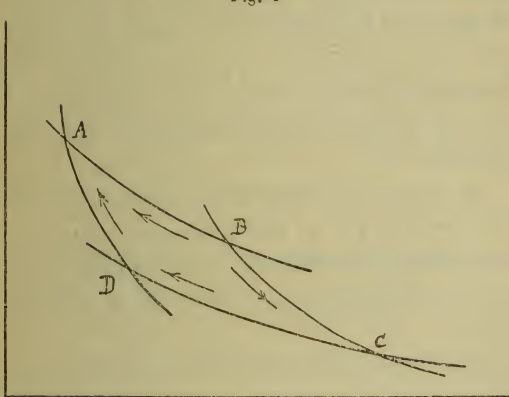


mentaire et que son volume devienne $v + dv$, sa pression $p + dp$, il suffit de faire subir ces accroissements aux coordonnées pour que le point M′ représente le nouvel état ; MM′ est la ligne de transformation.

Ce mode de représentation graphique des phénomènes a l'avantage de donner le travail exté-

rieur effectué dans la transformation MM′ ; en effet, ce travail élémentaire ϖ est égal à pdv et il est mesuré par l'aire $MM'\mu'\mu$. Convenons de prendre positivement le travail extérieur effectué dans la dilatation du corps et négativement celui qui est développé dans la contraction ; le

Fig. 4



premier sera par exemple $+ ABC\gamma\alpha$ dans la *fig.* 3, et le second $- CDA\gamma\alpha$. Si la série des transformations forme un cycle fermé, le travail total sera égal à $ABC\gamma\alpha - CDA\alpha\gamma$, c'est-à-dire égal à ABCDA, qui est l'aire même de la courbe représentative du cycle.

Ce mode d'expression pratique des phénomè-

nes nous permet de dessiner le cycle de Carnot décrit ci-dessus : AB est la phase dans laquelle le fluide est au contact du foyer, CD celle dans laquelle il est au contact du réfrigérant ; ces deux transformations se font à température constante. C'est suivant BC que le fluide isolé de l'extérieur par les parois imperméables qui le renferment se détend et qu'il passe de la température T_1 du foyer à la température T_2 du réfrigérant ; c'est suivant DA qu'il est ramené par compression à son état initial de volume, de pression et de température.

On a donné le nom de *lignes isothermiques* [1] aux courbes AB et CD qui représentent une transformation, résultant d'une variation de volume et de pression, *sans variation de température.*

On a appelé *lignes de nulle transmission* ou *lignes adiabatiques* [2] les courbes BC et DA, qui correspondent à une transformation sans communication de chaleur avec l'extérieur, c'est-à-dire sans perte ni gain, par conséquent *sans variation de chaleur.*

---

(1) De ισοσ et θερμος, égal et chaud.
(2) De αδιαβατος, impénétrable.
Ces dénominations sont dues à Rankine.

Le cycle de Carnot est donc limité d'une part par deux isothermiques et, d'autre part, par deux adiabatiques, et il peut être défini ainsi :

Le corps évolue par conséquent entre deux températures limites, l'une T_1 qui est celle du foyer, l'autre T_2 inférieure, correspondante au réfrigérant, en subissant alternativement deux détentes et deux compressions qui le ramènent à l'état initial.

Le caractère spécifique du cycle de Carnot est le suivant : les échanges de chaleur des sources se font à température constante. Cette nouvelle définition est très importante.

16. Réversibilité du cycle de Carnot. — Le cycle de Carnot jouit d'une propriété, dont nous apprécierons plus tard les effets : il peut être parcouru en deux sens, c'est-à-dire qu'il est *réversible*.

Il est facile de s'en rendre compte.

En décrivant ce cycle, nous avons supposé que le fluide prenait de la chaleur au foyer à la température T_1 constante et qu'il se détendait adiabatiquement en transformant en travail une partie de cette chaleur ; de cette opération résultait nécessairement un abaissement de température, qui amenait le fluide de T_1 à T_2. Le fluide se

contractait alors par suite de la reprise de chaleur exercée par le réfrigérant et une compression le ramenait à son volume et à sa pression initiale, en même temps qu'elle le réchauffait à la température T_1, par la transformation en chaleur du travail nécessité pour effectuer cette compression adiabatique. En somme, il y avait eu chute

Fig. 5

de température, et transformation de chaleur en travail : le cycle avait été parcouru dans le sens des flèches de la *fig.* 4. Le travail extérieur produit était positif.

Or, nous pourrions envisager cette série de transformations fort différemment.

Supposons que : 1° de A en D (*fig* 5), le

fluide se détende sans variation de chaleur, en transformant son calorique en travail, et par suite en se refroidissant de T_1 à T_2 ; 2° De D en C, faisons encore détendre le fluide, mais à température constante, en empruntant le calorique nécessaire à la source inférieure, qui est à la température T_2 ; 3° comprimons ensuite de C en B, adiabatiquement, en dépensant un certain travail, dont l'équivalent en chaleur échauffera le fluide et le fera monter de T_2 à T_1 ; 4° terminons l'opération en comprimant encore de manière à revenir à l'état initial A, mais au contact de la source supérieure, qui maintiendra la constance de la température en prenant la chaleur produite dans cette compression. Le cycle ADCBA est fermé,

Qu'avons-nous fait ?

Au lieu d'une chute de température, il y a eu une élévation de température ; au lieu d'une transformation de chaleur en travail, il s'est produit une transformation de travail en chaleur ; le travail extérieur a été négatif, car il a été absorbé dans l'opération.

Le cycle a été retourné : il est donc réversible.

Une comparaison éclaircira la question. La première manière de parcourir le cycle utilise la chute de température, à l'instar d'une chute

d'eau, pour produire un travail ; la machine thermique joue le rôle d'une machine hydraulique, qui développe du travail. Dans le second cas, la chaleur est remontée du niveau T_2 au niveau T_1 absolument comme l'eau serait remontée par une machine élévatoire, du bief d'aval au bief d'amont, au prix d'un certain travail.

17. Définition des températures absolues. — Ces analogies avec l'hydraulique peuvent être poursuivies avec profit pour la définition des températures *absolues*.

Les cotes des biefs d'amont et d'aval sont généralement rapportées au niveau de la mer : les altitudes sont alors relatives. Elles seraient absolues, si l'on pouvait prendre pour leur commune origine le centre du globe, vers lequel sont attirées toutes les masses placées à sa surface. Mais que ces cotes soient relatives ou absolues, la différence des deux niveaux est toujours exprimée par les mêmes chiffres, qui ne dépendent que de l'échelle métrique adoptée.

Les mêmes considérations sont rigoureusement applicables aux températures. On les rapporte généralement à un niveau arbitraire, qui est celui de la glace fondante, et qu'on note *zéro :* les températures ainsi définies sont relatives.

Elles seraient absolues, si le zéro correspondait, non pas à un niveau de convention (celui de Celsius ou celui de Fahrenheit), mais à un zéro absolu, pour lequel il n'y aurait plus de chaleur du tout. Où se trouve ce zéro absolu ? Des raisons que nous développerons plus loin, nous portent à croire qu'il coïncide avec le degré — 273 de l'échelle centigrade, mais ce n'est qu'une hypothèse plus ou moins bien fondée. Quoi qu'il en soit, que les températures soient relatives ou absolues, leur différence est toujours exprimée par les mêmes chiffres, qui ne dépendent que de l'échelle thermométrique adoptée.

18. Théorème de Carnot. — Ces préliminaires posés, nous pouvons maintenant énoncer le théorème de Carnot :

« *Lorsque deux corps fonctionnent suivant des cycles de Carnot, entre les mêmes limites de température, à une même quantité de chaleur transportée du foyer au réfrigérant correspond une même quantité de travail produit, quelle que soit la nature du corps intermédiaire ; si les limites ne sont pas les mêmes, les quantités de chaleur prises au foyer et cédées au réfrigérant sont entre elles dans le rapport des*

températures absolues du foyer et du réfrigérant ».

Il y a donc deux parties distinctes dans cet énoncé : dans la première, Carnot établit que la puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en œuvre pour la réaliser ; dans la seconde, il montre que cette puissance est déterminée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait le transport du calorique. Ce sont les propres expressions de Carnot.

19. Démonstration du théorème de Carnot. — Ces deux points sont à démontrer.

Il n'en faut point chercher de démonstration expérimentale directe, car elle est irréalisable ; mais on pourrait invoquer comme démonstration expérimentale *a posteriori* l'accord dûment constaté des conséquences du principe de Carnot avec les faits matériels observés.

On peut donner une démonstration rationnelle de la première partie du principe, en s'appuyant sur l'impossibilité du mouvement perpétuel ; c'est ce qu'a fait Carnot dans les termes suivants :

Supposons que par l'intermédiaire d'un corps A, parcourant un cycle de Carnot, on transforme une quantité de chaleur Q en un travail $\mathcal{T}$; et ad-

mettons encore que par l'intermédiaire d'un autre corps B, parcourant la même série de transformations entre les mêmes limites de température, la même quantité de chaleur Q produise une quantité de travail $\mathfrak{T}'$, plus grande que $\mathfrak{T}$. Cette supposition est absurde, car, si elle se vérifiait, le mouvement perpétuel serait réalisé. En effet, comme le cycle parcouru est réversible, accouplons les deux machines A et B en sens inverse, de telle manière que, dans la seconde, la chaleur A fournisse un travail $\mathfrak{T}'$ qui soit utilisé dans la première à produire de la chaleur : or, dans cette machine, il ne faut qu'un travail $\mathfrak{T}$, plus petit que $\mathfrak{T}'$, pour obtenir ce résultat; il reste donc une quantité de travail $\mathfrak{T}' - \mathfrak{T}$ disponible. Cet excès de travail serait obtenu sans aucune dépense équivalente ; c'est le mouvement perpétuel. L'hypothèse est donc à rejeter et nous sommes obligés d'affirmer que $\mathfrak{T} = \mathfrak{T}'$, *c. q. f. d.* La puissance motrice doit être la même quelle que soit la nature de l'agent mis en œuvre.

Cette démonstration n'a pas satisfait Clausius, et il en a donné une autre, en se basant sur le *postulatum* suivant : « La chaleur ne peut passer d'elle-même ou sans compensation d'un corps froid à un corps plus chaud ». Mais nous ne voyons aucun avantage à employer ce mode de

raisonnement, car, à tout prendre, s'il nous faut admettre un postulatum, nous préférons que l'on considère ainsi le principe de Carnot et qu'on nous demande de l'admettre sans démonstration.

La démonstration de la seconde partie du principe peut être présentée de la manière suivante :

La chaleur cédée par le foyer étant Q_1, et celle qui est reprise par le réfrigérant étant Q_2, le cycle a mis en œuvre une quantité $Q_1 - Q_2$, au prix de laquelle a été acheté le travail $\mathcal{T}$, et nous avons :

$$\mathcal{T} = J(Q_1 - Q_2) \qquad \text{ou} \qquad A\mathcal{T} = (Q_1 - Q_2)$$

Il vient :

$$\frac{A\mathcal{T}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Le rapport $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ est la mesure du *rendement* du cycle, car c'est le rapport de la chaleur utilisée à la chaleur disponible. Or, ce rendement est indépendant, nous venons de le démontrer, de la nature du corps employé ; il est donc le même pour tous les corps, entre les limites données de température T_1 et T_2. Il nous suffit donc

de savoir déterminer sa valeur pour un corps quelconque.

Faisons-le pour l'hydrogène, par exemple, qui obéit assez exactement aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac ; nous avons par suite, pour ce gaz, la relation :

$$\frac{pv}{1 + \alpha t} = \frac{p_0 v_0}{1 + \alpha t_0}$$

d'où

$$\frac{pv}{p_0 v_0} = \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0} = \frac{\frac{1}{\alpha} + t}{\frac{1}{\alpha} + t_0} = \frac{273 + t}{273 + t_0} = \frac{T}{T_0}$$

ou encore

$$pv = \frac{p_0 v_0}{T_0} T = RT$$

Nous reviendrons sur la signification et l'importance du paramètre R : considérons-le pour l'instant comme un symbole d'abréviation :

$$R = \frac{p_0 v_0}{T}$$

On déduit de cette équation :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v}{R}, \quad \frac{dT}{dv} = \frac{p}{R}$$

et l'équation établie ci-dessus

$$(12) \qquad \left(dQ = C' \frac{dT}{dp} dp + C \frac{dT}{dv} dv\right)$$

devient

$$dQ = C' \frac{v}{R} dp + C \frac{p}{R} dv;$$

d'où

$$\frac{dQ}{T} = C' \frac{dp}{p} + C \frac{dv}{v}.$$

Mais, l'expérience nous apprend que, pour le gaz hydrogène, C' et C sont indépendants de p et de v ; on peut donc dire que

$$\frac{dQ}{T} = d\,(C' \operatorname{Log} p + C \operatorname{Log} v)$$

Donc $\frac{dQ}{T}$ est la différentielle d'une fonction de p et de v ; par suite, quand le gaz revient à son état initial, après avoir parcouru un cycle fermé, l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ est égale à zéro, parce que la fonction $C' \operatorname{Log} p + C \operatorname{Log} v$ reprend ses valeurs primitives.

Remarquons aussitôt que, dans un cycle de

Carnot, $\int \frac{dQ}{T}$ est nul pour les côtés adiabatiques, par définition même de la transformation adiabatique, pour laquelle $dQ = 0$; pour les côtés isothermiques au contraire, T passe de la valeur constante T_1 à la valeur constante T_2 ; on a par suite

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

En valeur absolue, abstraction faite des signes, cette relation nous donne

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

ou

$$(13) \qquad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Ainsi que nous l'avons fait observer ci-dessus, T_1 et T_2 sont des températures absolues.

Les quantités de chaleur prises au foyer et cédées au réfrigérant sont donc entre elles dans le rapport des températures absolues du foyer et du réfrigérant, *c. q. f. d.*

20. Corollaires du théorème de Carnot. — De l'équation (13) on déduit les suivantes :

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Lorsqu'un corps fonctionne suivant un cycle de Carnot, la chaleur utilisée est à la quantité de chaleur puisée au foyer comme la chute de température est à la température absolue du foyer.

Lorsqu'un corps fonctionne suivant un cycle de Carnot, la chaleur utilisée est à la quantité de chaleur cédée au réfrigérant comme la chute de température est à la température absolue du réfrigérant.

Enfin, nous avons vu que $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ exprime le rendement du cycle, ou bien, pour emprunter l'expression de Verdet, son *coefficient économique;* la valeur du rendement est donc

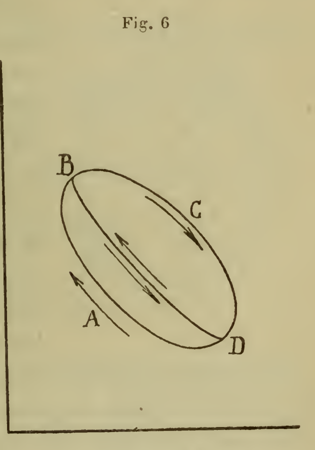
$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

21. Equation différentielle de Clausius. — L'équation (13) est l'expression analy-

tique du deuxième principe : elle peut être remplacée par une équation différentielle due à Clausius.

Considérons un cycle réversible quelconque ABCD et imaginons une transformation, telle que le point figuratif parcoure la ligne BD, qui coupe le contour fermé représentant le cycle. Admettons que pour effectuer cette tranformation, il faille fournir au corps une certaine quantité de chaleur q; en parcourant la ligne BD en sens inverse, c'est-à-dire en intervertissant la transformation, cette même quantité de chaleur q pourrait être récupérée. Ces deux transformations se compensent donc, et la quantité de chaleur nécessaire pour opérer cette double opération est nulle : on peut conséquemment substituer au cycle ABCD les deux cycles ABD et BCD, c'est-à-dire décomposer le cycle en deux autres :

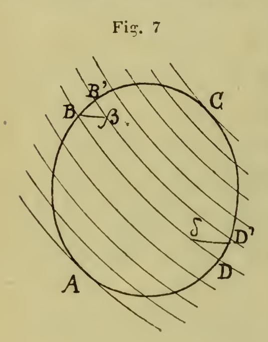
Fig. 6



comme le cycle ABCD était réversible, les deux autres le sont aussi.

Or, décomposons le cycle ABCD en une infinité de cycles élémentaires, tels que BB′D′D (*fig.* 7) en menant une série de lignes adiabatiques infiniment voisines : BB′D′D est encore réversible, ainsi que tous les autres cycles élémentaires et l'on peut substituer à ABCD le système des cycles ainsi obtenus. Par B et D′ faisons passer deux isothermiques Bβ et Dδ : au cycle BB′D′D, nous pourrons encore substituer le cycle de Carnot BβD′δ, qui en diffère par les infiniment petits de second ordre représentés par les aires BB′β et DD′δ.

Fig. 7



Soient dQ la quantité de chaleur mise en jeu le long de BB′ et T la température absolue de cet élément ; soient aussi dQ' la température de chaleur mise en jeu sur D′D et T′ la température de cet élément. Appelons $d'Q$, $d'Q'$, les quantités de chaleur fournies et retirées dans l'opération Bβ et D′δ.

Le cycle de Carnot BβD′δ nous donne la rela-

tion :

$$\frac{d'Q}{T} - \frac{d'Q'}{T'} = 0$$

L'erreur sera négligeable si nous écrivons pour le cycle BB'D'D

$$\frac{dQ}{T} - \frac{dQ'}{T'} = 0$$

et nous aurons par suite pour le cycle total ABCD

(14) $$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{dQ'}{T'} = 0$$

ou, en intégrant tout le long de ce cycle

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

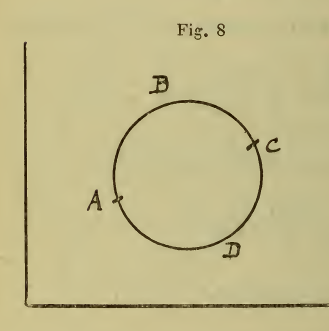
C'est l'équation de Clausius.

22. $\frac{dQ}{T}$ est une différentielle exacte. — Il importe de remarquer que $\int \frac{dQ}{T}$ est une intégrale qui est étendue au cycle entier ABCD, et qu'elle est égale à

$$\int_A^C \frac{dQ}{T} \text{ par ABC} - \int_C^A \frac{dQ}{T} \text{ par CDA :}$$

ces deux valeurs sont donc égales et de signes contraires. Il en résulte que $\int_C^A \frac{dQ}{T}$ est une quantité indépendante du chemin parcouru entre les points A et C qui ne dépend que des valeurs initiales en A et finales en C. Prenons A comme origine du cycle : $\int_A^C \frac{dQ}{T}$ ne dépendra plus que de C et cette intégrale est une véritable fonction des coordonnées du point C par rapport à l'origine. L'expression $\frac{dQ}{T}$ est donc une différentielle exacte d'une fonction des variables qui définissent l'état des corps.

Fig. 8



Le fait que $\frac{dQ}{T}$ est une différentielle exacte est une conséquence du théorème de Carnot.

Nous exprimons cette condition en écrivant

$$\int \frac{dQ}{T} = S \qquad (15)$$

23. L'Entropie et ses variations. — La fonction S, ainsi définie par Clausius, est une fonction de p et de v ; nous n'en connaissons que les variations.

Clausius l'a nommée *l'entropie*; il avait songé à l'appeler le *contenu de transformation* (1) d'un corps, mais il a préféré exprimer cette idée par un mot dérivé du mot grec τροπη, qui signifie transformation.

La connaissance de la fonction S permet de résoudre un certain nombre de problèmes : voilà pourquoi nous avons cru devoir nous y arrêter.

Comme pour tout cycle réversible fermé, nous avons nécessairement $\int \frac{dQ}{T} = 0$, nous sommes conduits à formuler le théorème suivant : la variation d'entropie est nulle dans un cycle réversible fermé. Cela justifie le nom qui a été donné au principe de Carnot quand on l'a appelé le *principe de la conservation de l'entropie.*

Remarquons encore que les lignes adiabatiques sont des *lignes isentropiques*, car on a toujours $dQ = 0$ dans une transformation opérée

---

(1) Clausius fait observer que S est le contenu de transformation au même titre que V est le contenu de chaleur.

sans addition ni soustraction de chaleur ; il faut donc que $dS = o$, et que S soit constant.

24. Equation de Clapeyron. — En tenant compte de ce que $\frac{dQ}{T}$ doit être une différentielle exacte, on arrive à de nouvelles formes de l'équation dQ, parmi lesquelles il en est une que nous avons intérêt à établir.

Partons de l'équation (3) :

$$dQ = ldv + C'dt$$

Divisons-la par T :

$$\frac{dQ}{T} = \frac{ldv}{T} + \frac{C'dt}{T}$$

Le deuxième membre est donc une différentielle exacte [1] ; la condition d'intégrabilité sera

$$\frac{1}{T}\frac{dl}{dt} - \frac{l}{T^2} \quad \frac{1}{T}\frac{dC'}{dv}$$

---

[1] Pour qu'une fonction

$$Xdx + Ydy$$

soit intégrable, il faut que l'on ait

$$\frac{dX}{dy} = \frac{dY}{dx}$$

Cette condition est suffisante.

ce qui donne

$$\frac{l}{T} = \frac{dl}{dt} - \frac{dC'}{dv}$$

Or, nous avons par les équations (4) et (5) :

$$l = \frac{dU}{dv} + Ap \qquad \text{et} \qquad C' = \frac{dU}{dt};$$

d'où :

$$\frac{dl}{dt} - \frac{dC'}{dv} = A\frac{dp}{dt}.$$

Substituant, nous aurons

$$\frac{l}{T} = A\frac{dp}{dt}$$

et

$$\frac{dQ}{T} = \frac{Adp}{dt}dv + \frac{C'dt}{T}$$

et enfin

$$(16) \qquad dQ = AT\frac{dp}{dt}dv$$

Cette équation importante peut être désignée sous le nom de Clapeyron, car elle a été établie

pour la première fois par ce savant, sous une forme un peu différente, il est vrai.

Formulaire

(13) $$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

(14) $$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{dQ'}{T} = 0$$

(15) $$\int \frac{dQ}{T} = S$$

(16) $$dQ = AT \frac{dp}{dt} dv$$

CHAPITRE III

ÉTUDE DES GAZ

25. Lois de Mariotte et de Gay-Lussac; leur expression analytique. — « *Les volumes occupés par une même masse de gaz, à une température constante, sont inversement proportionnels aux pressions qu'ils supportent* ». Cette loi a été énoncée simultanément par Mariotte et par Boyle.

« *Les gaz se dilatent tous de même, quelle que soit leur pression, d'une fraction de leur volume égale à* $\frac{1}{273}$ *par degré de température* » ; c'est la loi de Gay-Lussac.

Aucune de ces deux lois n'est rigoureusement exacte pour les gaz réels ; mais les divergences

sont faibles pour les gaz hydrogène, oxygène, azote, oxyde de carbone et méthylène, et en général pour tous les gaz éloignés de leur point de liquéfaction. Il semble donc que ces lois doivent s'appliquer à un état limite, qu'on appelle l'état parfait, et l'on dit pour cette raison qu'elles sont les lois des gaz parfaits.

Dans ce cas, on exprime analytiquement les deux lois par la relation connue,

$$\frac{pv}{1 + \alpha t} = p_0 v_0$$

dans laquelle p est la pression exprimée en kilogrammes par mètre carré (soit 10333^{kg} par atmosphère) et v le volume en mètres cubes de 1 kilogramme du gaz (v est donc l'inverse du poids spécifique) ; p_0 et v_0 sont les mêmes constantes prises à 0° et à la pression de 760^{mm} de mercure. Enfin α est le coefficient de dilatation.

Clapeyron a transformé l'équation classique des physiciens de la manière suivante :

$$(17) \quad \begin{cases} pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) = p_0 v_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right) = \\ = \frac{p_0 v_0}{273} (273 + t) = \mathrm{RT} \end{cases}$$

en posant

$$\mathrm{R} = \frac{p_0 v_0}{273} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{T} = 273 + t.$$

Il est facile de voir que R est une constante spécifique pour chaque gaz et que T est ce que nous avons appelé ci-dessus (§ **17**) la température absolue [1].

Nous réunissons dans le tableau suivant les valeurs des constantes des principaux gaz qu'il importe de connaître pour faire l'application de cette formule :

Gaz	Poids spécifique D_0	Volume spécifique $V_0 = \frac{1}{D_0}$	R
Hydrogène . . .	0,0896	11,1608	422,98
Oxygène. . . .	1,430	0,6993	20,47
Azote.	1,256	0,7961	30,13
Air	1,293	0,7733	29,27
Protoxyde d'azote.	1,968	0,5087	19,25
Oxyde de carbone.	1,254	0,7974	30,181
Acide carbonique.	1,977	0,5603	19,14
Acide sulfureux .	2,870	0,3484	13,19
Ammoniaque . .	0,761	1,3140	49,73

Dans le calcul de R, nous avons pris pour α la

(1) Donnons un exemple du calcul de R pour l'air :

$$R = \frac{10333 \times \frac{1}{1,293}}{273} = 29,27$$

valeur limite $\frac{1}{273}$: c'est la valeur que Gay-Lussac assignait au coefficient de dilatation des gaz. Or, Regnault a effectué la mesure de ce coefficient par deux procédés différents, en faisant dilater les gaz à pression constante, ou bien, en maintenant leur volume constant, et en observant les variations de pression produites par l'échauffement du gaz. Il obtenait ainsi deux coefficients, que l'on appelle les coefficients de dilatation à pression constante α et à volume constant α'. Ces deux méthodes conduisent aux valeurs suivantes de α et de α' :

Gaz	Coefficient de dilatation	
	α à pression constante	α' à volume constant
Hydrogène. . .	0,003661	0,003667
Air	0,003670	0,003665
Protoxyde d'azote	0,003719	0,003676
Oxyde de carbone	0,003669	0,003667
Acide carbonique	0,003710	0,003688
Acide sulfureux .	0,003903	0,003845

On voit par ce tableau que l'hydrogène a la

moindre valeur de α ; en faisant le calcul de $\frac{1}{\alpha}$, on trouve :

Gaz	$\frac{1}{\alpha}$
Hydrogène	273,13
Air.	273,28
Acide carbonique . . .	273,81

L'erreur commise en prenant l'hydrogène pour un gaz parfait est donc peu conséquente et l'air lui-même peut encore être considéré comme tel [1]. Nous emploierons donc la formule (17) sans correction.

26. Chaleurs spécifiques des gaz. — La chaleur spécifique ou capacité calorifique d'un gaz est définie par le nombre de calories nécessaires pour élever, de 0° à 1°, la température de

(1) Pour l'acide carbonique la formule $pv = RT$ est incorrecte et Clausius a proposé la suivante :

$$p = \frac{RT}{v - a} - \frac{K}{T(v + b)^2}$$

dans laquelle *a*, *b* et K sont des paramètres très petits.

1 kilog de ce gaz. On estime généralement de la sorte les chaleurs spécifiques, en prenant pour base de comparaison des poids égaux de gaz et d'eau ; de même la chaleur spécifique est relative au kilog de gaz. Mais on pourrait comparer des volumes égaux de gaz et d'eau et alors les chiffres changeraient notablement. Il y a donc des chaleurs spécifiques *en poids* et des chaleurs spécifiques *en volume* : mais on passe de l'une à l'autre par une relation simple. En effet, soient C la chaleur spécifique d'un gaz en poids et K sa chaleur en volume ; appelons D le poids spécifique du gaz et δ celui de l'eau. La chaleur nécessaire pour élever de 0° à 1° la température de D kilogrammes de gaz sera CD ; celle qu'il faudra pour élever de la même quantité le poids d'un kilogramme d'eau sera δ, car la chaleur spécifique de l'eau est égale à l'unité. Mais D est le poids d'un mètre cube de gaz et δ est le poids d'un mètre cube d'eau ; le rapport de $\frac{CD}{\delta}$ donne donc la chaleur spécifique du gaz en volume et nous avons

$$K = \frac{CD}{\delta}$$

Mais $\frac{D}{\delta}$ est la densité d du gaz par rapport à l'eau. On trouve donc la chaleur spécifique en vo-

lume d'un gaz en multipliant sa chaleur spécifique en poids par sa densité relative à l'eau : $K = Cd$.

Mais il ne suffit pas de dire qu'on a élevé la température d'un gaz de 0° à 1° pour connaître sa chaleur spécifique ; il faut savoir de plus dans quelles circonstances et de quelle manière s'est produit cet échauffement. Comme ce mode est arbitraire et qu'il peut varier à l'infini, il existe en réalité une infinité de valeurs de la chaleur spécifique d'un gaz.

On a distingué en particulier deux espèces de chaleurs spécifiques pour les gaz, en supposant qu'on les ait chauffés *à pression constante* ou bien *à volume constant*. Dans le premier cas, le gaz se dilaterait sous une pression constante pendant l'introduction de la chaleur ; dans le second cas, il n'y aurait pas de dilatation et le volume resterait constant. Nous désignerons, comme nous l'avons déjà fait, la chaleur spécifique à pression constante par la lettre C et la chaleur spécifique à volume constant par la même lettre accentuée C'. La première est nécessairement plus grande que la seconde, car la dilatation entraîne la production d'un travail et une partie de la chaleur fournie disparaît dans l'opération ; la différence $C - C'$ est le prix du travail dépensé.

Les meilleures expériences faites pour déter-

miner les chaleurs spécifiques des gaz sont dues à Regnault, mais elles donnent seulement C, la chaleur spécifique à pression constante, car l'autre capacité C′ n'a encore pu être déterminée directement jusqu'ici. On l'obtient par le calcul, ainsi que nous le dirons plus loin.

Voici les chiffres donnés par Regnault pour les chaleurs spécifiques à pression constante :

Gaz	Chaleurs spécifiques	
	En poids	En volume
Hydrogène. . .	3,4090	0,0003053
Air	0,2374	0,0003071
Oxygène. . . .	0,2175	0,0003110
Azote	0,2438	0,0003062
Oxyde de carbone.	0,2479	0,0003109
Acide carbonique.	0,2169	0,0004266
Acide sulfureux .	0,1544	0,0004404
Ammoniaque . .	0,5080	0,0003870

Les chaleurs spécifiques en volume diffèrent peu les unes des autres pour les gaz simples et pour les gaz composés formés sans condensation : tel est le cas de l'oxyde de carbone. On admet par conséquent que les gaz parfaits ont la même capacité en volume.

Les capacités en poids sont forts inégales et

l'hydrogène se trouve posséder la plus grande chaleur spécifique de tous les corps, solides, liquides et gazeux.

Regnault avait posé comme une loi que les chaleurs spécifiques sont indépendantes de la pression et de la température : il paraît s'être trompé sur ce dernier point, car MM. Mallard et Le Châtelier ont trouvé qu'à 2000° l'azote et l'acide carbonique avaient des capacités en poids égales à 0,308 et 0,369, donc très supérieures à celles que Regnault leur avait attribuées entre 0° et 100°.

Nous avons dit que la chaleur spécifique à volume constant ne pouvait se déterminer directement ; mais on peut la connaître par voie indirecte, en mesurant le rapport des deux chaleurs $\frac{C}{C'}$ par des artifices particuliers empruntés à la physique. Ce rapport, que nous désignerons par la lettre γ, a des valeurs différentes pour les divers gaz ; mais ces valeurs sont très voisines de 1,41 pour les gaz simples éloignés de leur point de liquéfaction.

Valeur de γ.

Gaz	H	Air	O	Az	AzH^3	CO^2	AzO	C^4H^4	SO^2
γ	1,41	1,41	1,41	1,41	1,33	1,29	1,28	1,26	1,26

Remarquons encore que γ varie avec la température ; mais de 0° à 100° et de $0^m,400$ à $1^m,800$ de pression, mesurée en hauteur de mercure, cette variation est négligeable.

Nous prendrons généralement dans nos calculs $\gamma = 1,41$; comme les valeurs $X^{\gamma-1}$ et $X^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ se présentent fréquemment, nous les avons calculées d'avance et réunies dans le tableau ci-dessous :

$$\gamma - 1 = 0,41$$

$$\frac{\gamma - 1}{\gamma} = 0,29$$

Valeurs de X	Puissances	
	$X^{\gamma-1}$	$X^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$
1	1	1
2	1,33	1,22
3	1,57	1,37
4	1,77	1,50
5	1,93	1,60
6	2,08	1,68

Connaissant γ, on peut calculer C', car $C' = \frac{C}{\gamma}$.

Nous donnons ci-dessous quelques valeurs des chaleurs spécifiques à volume constant.

Hydrogène	2,4150
Air	0,1680
Oxygène.	0,1560
Acide carbonique	0,1719

27. Travail intérieur des gaz. — Y a-t-il un travail intérieur consommé quand un gaz se détend ? En d'autres termes, le refroidissement constaté dans un gaz qui augmente de volume est-il dû uniquement à ce que cet accroissement entraîne un travail intérieur, ou bien provient-il en partie du travail moléculaire consommé dans la disgrégation des éléments ?

La question était importante et elle méritait d'occuper les physiciens.

Gay-Lussac avait déjà étudié ce problème ; Joule se remit à l'œuvre, en 1844. Deux récipients d'égale capacité et plongés dans l'eau étaient réunis par un tube à robinet ; on faisait le vide dans l'un et l'on comprimait dans l'autre de l'air à 22 atmosphères ; puis, les températures étant obtenues uniformes, le robinet était ouvert et on laissait envahir par cet air le récipient vide. Il ne s'effectuait aucun travail extérieur ; par conséquent, s'il se produisait dans l'eau du calorimètre une variation de tempéra-

ture, elle ne devait provenir que du travail intérieur développé. Or, Joule ne put constater aucune variation de température de l'eau du calorimètre ; il en conclut qu'il n'y avait pas eu de chaleur consommée dans le travail intérieur et, par suite, que ce travail était nul.

Cette conclusion était imprudente, car il eût fallu d'abord savoir si l'expérience était de nature à déceler une faible variation thermique. Tout ce que Joule pouvait affirmer, c'était que le travail intérieur était assez petit pour ne pas être mesurable par son procédé.

Sir W. Thomson imagina un procédé plus sensible. Le gaz traversait un orifice étroit, ou bien il filtrait à travers un tampon poreux : il se produisait un travail extérieur et un abaissement de température, mais la chaleur disparue était légèrement supérieure à l'équivalent du travail extérieur effectué. Cette différence était due à l'existence d'un travail intérieur, très faible pour l'hydrogène, appréciable pour l'air et assez considérable pour l'acide carbonique. Cette décroissance permettait d'affirmer que le travail intérieur eût été nul dans un gaz parfait.

28. Relations analytiques concernant les gaz. — De l'absence de travail intérieur, il faut

conclure que *l'énergie interne d'un gaz dépend uniquement de sa température et non de son volume.*

Nous devons poser par conséquent

$$U = f(t)$$

Il résulte de ce fait plusieurs conséquences.

Et d'abord, si nous nous reportons à l'équation (5) nous voyons que

$$C' = \frac{dU}{dt}$$

L'équation (8) nous donne

$$C = \frac{dU}{dt} + Ap\,\frac{dv}{dt}$$

Mais

$$pv = RT \qquad \text{et par suite} \qquad \frac{dv}{dt} = \frac{p_0 v_0}{273p} = \frac{p_0 v_0 \alpha}{p},$$

d'où

$$C = \frac{dU}{dt} + Ap_0 v_0 \alpha = \frac{dU}{dt} + AR$$

Les deux valeurs spécifiques sont donc des fonctions de la température seule du gaz.

Il vient aussi :

(18) $$C - C' = Ap_0v_0\alpha = AR$$

L'excès de la chaleur spécifique sous pression constante sur la chaleur spécifique sous volume constant est un nombre invariable pour chaque gaz.

On en déduit encore :

$$\frac{C - C'}{v_0} = Ap_0\alpha$$

La différence des chaleurs spécifiques rapportées à l'unité de volume est une même constante pour chaque gaz.

Ces formules nous conduisent à la valeur de $\gamma = \frac{C}{C'}$; en effet

$$\frac{C}{C'} - 1 = \frac{Ap_0v_0\alpha}{C'}$$

$$\gamma = 1 + \frac{AR}{C'}$$

Les mêmes équations nous auraient permis de déterminer A :

$$A = \frac{C - C'}{R}$$

Avec l'hydrogène, on trouve $A = \frac{1}{421,3}$.

29. — La valeur de l prend une forme simple pour les gaz ; nous avons vu (équation 4) que

$$l = \frac{dU}{dv} + Ap ; \quad \text{or,} \quad \frac{dU}{dv} = 0$$

quand t reste constant ; donc

$$l = Ap \tag{19}$$

Enfin, on déduit sans peine de l'équation (7),

$$h = Ap\frac{dv}{dp} = Ap\left(-\frac{RT}{p^2}\right) = -A\frac{RT}{p} = -Av \tag{20}$$

Les équations (3 et 6) prennent alors la forme

$$dQ = ldv + C'dt = Apdv + C'dt \tag{21}$$

$$dQ = hdp + Cdt = -Avdp + Cdt \tag{22}$$

L'équation (12) devient

$$dQ = C'\frac{dt}{dp}dp + C\frac{dt}{dv}dv = C'\frac{v}{R}dp + C\frac{p}{R}dv \tag{23}$$

30. Equation des lignes thermiques. — Cette dernière équation peut être appliquée quand on donne en plus une relation entre p et v, et qu'on définit ainsi le mode d'échauffement.

A volume constant, on aura $dv = 0$, et par suite

$$dQ = C' \frac{v}{R} dp,$$

d'où

$$Q = C' \frac{v}{R} (p - p_0) = C' (t - t_0)$$

Cette équation aurait pu s'écrire directement, mais il était bon de montrer qu'elle découlait de l'équation (23).

A pression constante, on écrira $dp = 0$, et il viendra de même

$$Q = C (t - t_0)$$

31. Equation des lignes isothermiques et adiabatiques. — Cherchons à déterminer la nature des lignes isothermiques pour les gaz.

Si la température ne varie pas, l'équation (17) $pv = RT$ devient $pv =$ constante.

C'est l'équation d'une hyperbole équilatère ayant pour asymptotes les axes coordonnés.

L'équation des lignes adiabatiques s'obtient sans difficulté, par l'équation (23).

En effet, comme la chaleur fournie dans une transformation adiabatique est nulle, il faut faire $dQ = 0$.

Cela nous donne :

$$C'vdp + Cpdv = 0$$

ou, en divisant par $C'pv$,

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dv}{v} = 0$$

Intégrons entre les limites p_0, v_0 et p, v.

$$\text{Log} \frac{p}{p_0} + \gamma \text{ Log} \frac{v}{v_0} = 0$$

On en déduit

$$\text{Log} \frac{p}{p_0} = \text{Log} \left(\frac{v_0}{v}\right)^\gamma$$

et

$$(24) \qquad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^\gamma \qquad \text{ou} \qquad pv^\gamma = p_0 v_0{}^\gamma$$

C'est l'équation de Laplace et de Poisson. Elle peut s'écrire

$$pv^\gamma = \text{const.}$$

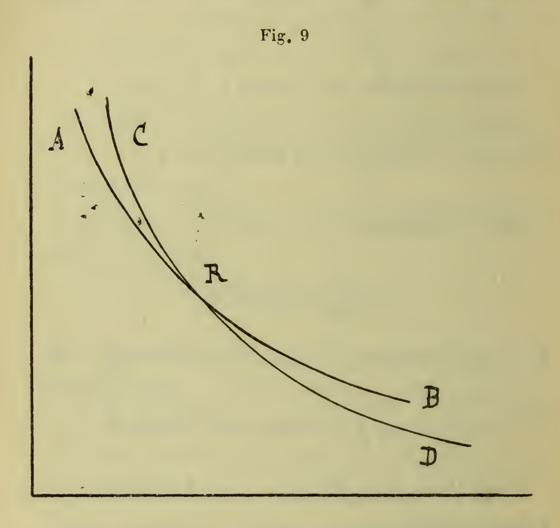
Cette équation est celle d'une courbe hyperbolique ayant aussi pour asymptotes les axes coordonnés.

Les deux hyperboles isothermique et adiaba-

tique sont dessinées sur la figure ci-contre : AB est l'expression de la loi de Mariotte, CD est la courbe représentative d'une transformation opérée sans variation de chaleur.

La première correspond à une température

Fig. 9



constante, $T = a$, la seconde a une valeur déter minée de l'entropie, $S = b$, car les adiabatiques sont isentropiques. Toute la série de ces lignes s'obtient en donnant aux paramètres, a et b des accroissements successifs.

32. Abaissement de température produit par une détente adiabatique. — Comme les lignes adiabatiques correspondent à un changement opéré sans perte ni gain de chaleur, il faut nécessairement qu'une détente soit accompagnée d'un abaissement de température, car le gaz prend sur lui-même la chaleur équivalente au travail extérieur effectué dans sa dilatation. Il importe de connaître la loi de ces changements de température en fonction du volume ou de la pression du gaz.

Partons de l'équation (21) dans laquelle nous ferons $dQ = 0$.

$$Apdv + C'dt = 0$$

$$ART \frac{dv}{v} + C'dt = 0$$

Mais $RT = C - C'$ (équation 18); il vient donc

$$(C - C') \frac{dv}{v} + C' \frac{dt}{T} = 0$$

d'où

$$v^{C-C'} T^{C'} = v_0^{C-C'} T_0^{C'} = \text{const.}$$

T_0 et v_0 se rapportent à l'état initial du gaz.

Nous avons donc

$$(25) \qquad \frac{T}{T_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{c-c'}{c'}} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma-1}$$

ou encore, puisque $\frac{P}{P_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma}$,

$$(26) \qquad \frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Cette formule est fréquemment employée dans la théorie des machines à air ou à gaz.

Faisons une application numérique pour nous rendre compte de la variation considérable de température dans une détente adiabatique.

Soit 0° centigrade, c'est-à-dire 273° absolus, la température initiale du gaz détendu adiabatiquement ; soit Z le degré de la détente, égal à $\frac{v_0}{v}$. Il est utile de connaître non seulement le nombre de degrés dont la température baisse, mais encore la valeur acquise par la pression à la fin de la détente ; la température finale se calculera par la formule 25 : $\frac{x}{T_0} = Z^{0,41}$ et on dé-

terminera p en posant d'abord

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad \text{ou} \quad \frac{x}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3,44}$$

Nous supposerons la pression initiale p_0 égale à l'atmosphère.

Détente	Température finale absolue en degrés	Chute de température en degrés	Pression finale en atmosphère
$\frac{1}{2}$	205,5	67,5	0,376
$\frac{1}{3}$	174,0	99,0	0,213
$\frac{1}{4}$	154,6	118,4	0,142
$\frac{1}{5}$	141,1	131,9	0,105
$\frac{1}{6}$	131,0	142,0	0,080
$\frac{1}{7}$	122,9	150,1	0,064
$\frac{1}{8}$	116,4	156,6	0,053
$\frac{1}{9}$	110,8	162,2	0,045
$\frac{1}{10}$	106,2	166,8	0,039
$\frac{1}{20}$	82,4	190,6	0,016
$\frac{1}{100}$	41,3	231,7	0,0015

Ces abaissements de température sont extrê-

mement considérables, même pour de faibles détentes ; une détente au $\frac{1}{100}$ donne — 231,7 ; c'est ainsi que M. Cailletet a pu produire des froids suffisants pour liquéfier les gaz réputés jusque-là incoercibles. Les pressions finales sont bien moindres que ne l'indiquerait la loi de Mariotte, car on a 0,376 au lieu de 0,500, 0,039 au lieu de 0,100, 0,0015 au lieu de 0,010.

33. Travail développé par une détente isothermique. — Nous retrouverons maintes fois l'application des formules établies ci-dessus, car ces détentes jouent un grand rôle dans le fonctionnement des machines thermiques. Il est nécessaire en effet de savoir calculer le travail développé dans la dilatation des gaz : commençons cette étude par les détentes isothermiques.

Pour qu'une détente isothermique soit rigoureusement réalisée, il faut nécessairement que le gaz reçoive graduellement du dehors la chaleur équivalente au travail extérieur fourni par lui, sinon sa température baisserait. Cherchons d'abord à déterminer cette quantité de chaleur.

Nous avons (équation 23)

$$dQ = C' \frac{v}{R} dp + C \frac{p}{R} dv;$$

or, la loi de la détente isothermique est

$$pv = \text{const.}$$

d'où, nous tirons, en différentiant,

$$pdv + vdp = 0$$

et nous trouvons pour dQ,

$$dQ = (C - C') \frac{pdv}{R}$$

Mais (18),

$$C - C' = AR$$

d'où :

$$\begin{aligned} dQ &= Apdv \\ &= ART \frac{dv}{v}. \end{aligned}$$

Cette équation s'intègre sans difficulté, et l'on a, entre les limites v_0 et v,

$$Q = ART \operatorname{Log} \frac{v}{v_0}$$

Cette formule s'applique au kilogramme de gaz.

On aurait eu de même en fonction des pressions,

$$Q = ART \operatorname{Log} \frac{p_0}{p}$$

Supprimons A et nous trouvons le travail produit :

$$(27) \qquad \mathcal{T} = \text{RT Log} \frac{v}{v_0} = \text{RT Log} \frac{p_0}{p}$$

34. Travail produit par une détente adiabatique. — Dans le cas de la détente adiabatique, la température baisse, mais la quantité de chaleur ne varie pas ; le travail doit donc être calculé par un autre procédé.

Nous savons que

$$\mathcal{T} = \int p dv = p_0 v_0^{\gamma} \int \frac{dv}{v^{\gamma}} =$$

$$= p_0 v_0^{\gamma} \int v^{-\gamma} dv$$

Intégrons entre les limites v_0 et v :

$$(28) \left\{ \begin{aligned} \mathcal{T} &= p_0 v_0^{\gamma} \frac{1}{1-\gamma} \left(v^{-(\gamma-1)} - v_0^{-(\gamma-1)} \right) = \\ &= p_0 v_0^{\gamma} \frac{1}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{v_0^{\gamma-1}} - \frac{1}{v^{\gamma-1}} \right) = \\ &= p_0 v_0 \frac{1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\gamma-1} \right] = \\ &= \frac{\text{RT}}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\gamma-1} \right] \end{aligned} \right.$$

Pour exprimer $\mathfrak{T}$ en fonction des pressions, remarquons que :

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^\gamma = \frac{p}{p_0} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{v_0}{v}\right) = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

d'où

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Il vient donc

$$\mathfrak{T} = \frac{RT}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right] \tag{29}$$

35. Maximum de travail produit par une détente. — L'équation (27) montre que le travail $\mathfrak{T}$ fourni par une détente isothermique tend à devenir infini en même temps que v ; le travail fourni par une détente isothermique n'a donc point de limite.

Au contraire, l'équation (28) fait voir que le travail $\mathfrak{T}$ fourni par une détente adiabatique tend vers une limite égale à $\frac{RT}{\gamma - 1}$, indépendante du volume et de la pression initiale.

Pourquoi cette différence capitale ?

Elle est facile à expliquer.

Dans le premier cas, le travail est illimité, parce qu'il est produit par la quantité de chaleur illimitée fournie au gaz par les corps extérieurs pour maintenir sa température constante.

Dans le second cas, le travail est limité, parce qu'il est produit par la quantité de chaleur possédée par le gaz au début de l'opération ; ce travail dépend de T, température absolue initiale du gaz. On le verrait mieux encore, si l'on remplaçait $\frac{R}{\gamma - 1}$ par sa valeur équivalente tirée de la formule, donnée ci-dessus [1], $\gamma = 1 + \frac{AR}{C'}$;

on a, en effet $\frac{R}{\gamma - 1} = \frac{C'}{A} = JC'$.

Le travail maximum est donc égal à JC'T, expression de l'équivalent en travail de la chaleur possédée par 1 kilog du gaz détendu.

36. Compression des gaz. — La compression, qui est le phénomène inverse de la détente, s'étudie exactement de même ; il n'y a de différence que dans les limites entre lesquelles les équations doivent être intégrées et les résultats

---

(1) Voir p. 80.

sont les mêmes, au signe près. Alors que la détente abaisse la température d'un gaz, la compression l'élève.

Les formules que nous venons d'établir devraient être vérifiées expérimentalement : Cazin avait entrepris ce travail [1], mais il trouva que les équations n'étaient applicables qu'au cas où la pression ne subit que de petites variations. J'ai repris ce travail, en 1878 [2] en opérant dans un cylindre de compression et de détente et en mesurant avec soin les températures et les pressions du gaz ; j'ai constaté que la réalisation d'une détente ou d'une compression, isothermique aussi bien qu'adiabatique, est une impossibilité physique : il s'agirait en effet de faire détendre d'abord un gaz à température constante, ce qui suppose une paroi d'une conductibilité parfaite ; d'autre part, la détente devrait se faire, pour rester adiabatique, dans une enceinte de conductibilité nulle. Or, il n'existe pas dans la nature de corps ayant une conductibilité infinie

---

(1) CAZIN. — *Essai sur la détente et la compression des gaz sans variation de chaleur*, Annales de Physique et de Chimie, 3, LXVI.

(2) A. WITZ. — *De l'effet thermique des parois d'une enceinte sur les gaz qu'elle renferme*, Annales de Chimie et de Physique, 5, XV.

pas plus qu'on n'en connaît ne possédant aucune conductibilité : ce sont des abstractions. Alors même que l'opération ne durerait que $\frac{1}{500}$ de seconde, la paroi céderait du calorique au gaz; par contre, il faudrait que la dilatation fût faite avec une lenteur extrême pour que la paroi pût fournir assez de chaleur et que la température du gaz restât constante.

37. Entropie de 1 kilogramme de gaz. — L'entropie de 1 kilogramme de gaz est facile à déterminer.

Nous avons en effet (21) :

$$dQ = Apdv + C'dt$$

d'où

$$\frac{dQ}{T} = dS = AR\,\frac{dv}{v} + C'\,\frac{dt}{T}$$

et

$$(30) \quad S = \int \frac{dQ}{T} = AR \operatorname{Log} \frac{v}{v_0} + C' \operatorname{Log} \frac{T}{T_0} + S_0$$

v_0, T_0 et S_0 étant les valeurs initiales de v, T et S.

38. Problèmes relatifs aux gaz. — Les équations établies ci-dessus nous donnent la so-

lution de nombreux et intéressants problèmes. Nous en traiterons quatre comme exemples [1] :

I. *Quel est le nombre maximum de calories que puisse céder par refroidissement un mètre cube d'air non comprimé, pris à la pression de l'atmosphère, quelle que soit la température à laquelle il ait été porté?*

A zéro et 760 millimètres, le mètre cube d'air pèse $1^{kg},293$; mais son poids diminue à mesure que sa température s'élève; c'est pourquoi le calorique possédé par ce mètre cube est limité.

Si nous appelons π le poids du mètre cube, nous pourrons enlever à ce volume de gaz, en le refroidissant de T à T_0 sous pression constante, $\pi(T - T_0)C$ calories.

Mais

$$pv = \pi RT \quad \text{et} \quad pv_0 = \pi RT_0$$

d'où

$$\pi(T - T_0)C = \frac{p}{R}(v - v_0)C$$

$$\text{Or,} \quad v = 1 \quad \text{et} \quad v - v_0 < 1.$$

Le maximum égale donc

$$\frac{p}{R}C = \frac{10333}{29,27} \times 0,2374 = 83^{cal},6$$

---

(1) J'emprunte ces problèmes à mes *Exercices de Physique et applications*, Paris. Gauthier-Villars, 1889.

Ce fait curieux a été signalé par M. Marcel Deprez.

II. *On fait détendre un mètre cube d'air de* 10 *atmosphères à* 1 *atmosphère, à la température constante de* 20°; *calculer le travail disponible et déterminer l'influence de la nature du gaz et de la température dans ce phénomène.*

La formule (27) nous donne ce travail, en tenant compte du poids du mètre cube d'air, à 10 atmosphères et à une température T, égal à $\frac{1,293 \times 10 \times 273}{T}$:

$$\mathcal{T}^{1}_{10} = \frac{1,293 \times 10 \times 273}{T} \frac{10,333}{273 \times 1,293} T \operatorname{Log} 10 =$$
$$= 237928 \text{ kilogrammètres}$$

On obtient donc l'expression du travail en estimant en mètres cubes le volume du gaz après détente, et en le multipliant par sa pression initiale p et par $\operatorname{Log} \frac{p_0}{p}$.

Le travail est indépendant de la nature du gaz et de sa température.

III. *Un réservoir contenant de l'hydrogène à* 2 *atmosphères de pression, et à* 0° *centigrade, est brusquement ouvert et le gaz tombe instantanément à la pression de l'atmosphère; quel*

est le poids spécifique du gaz immédiatement après la détente ?

$$\frac{p_1}{D_1^\gamma} = \frac{p_2}{D_2^\gamma}$$

$$D_2 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}} D_1 = 0{,}1096.$$

IV. *Quel travail maximum peut produire un gaz qui se détend adiabatiquement ?*

Ce travail est proportionnel à sa température absolue.

En effet, (23)

$$dQ = C' \frac{v}{R} dp + C \frac{p}{R} dv.$$

Mais

$$pv = RT \quad \text{et} \quad dt = \frac{pdv + vdp}{R}$$

d'où

$$dQ = C'dt + \frac{C - C'}{R} pdv.$$

Faisant $dQ = 0$, il vient, en intégrant,

$$C'(T_1 - T_0) + \frac{C' - C}{R} \int pdv = 0$$

et

$$\int p dv = \frac{C'R}{C' - C} (T_0 - T_1)$$

Donc le travail accompli est proportionnel à l'abaissement de température $(T_0 - T_1)$; si la détente refroidissait le gaz au zéro absolu, c'est-à-dire à 273° centigrades, on aurait une limite supérieure du travail, proportionnelle à la température initiale T_0, c, *q*, *f*, *d*.

Formulaire

(17) $$pv = RT$$

(18) $$C - C' = AR$$

(19) $$l = Ap$$

(20) $$h = - Av$$

(21) $$dQ = Apdv + C'dt$$

(22) $$dQ = - Avdp + Cdt$$

(23) $$dQ = C' \frac{v}{R} dp + C \frac{p}{R} dv.$$

(24) $$pv^{\gamma} = p_0 v_0^{\gamma} = \text{const.}$$

(25) $$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma - 1}$$

(26) $$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}$$

(27) $$\mathcal{C} = \text{RT Log}\,\frac{v}{v_0} = \text{RT Log}\,\frac{p_0}{p}$$

(28) $$\mathcal{C} = \frac{\text{RT}}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma-1}\right]$$

(29) $$\mathcal{C} = \frac{\text{RT}}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]$$

(30) $$\text{S} = \text{AR Log}\,\frac{v}{v_0} + \text{C}'\,\text{Log}\,\frac{\text{T}}{\text{T}_0} + \text{S}_0$$

CHAPITRE IV

—

ÉTUDE DES SOLIDES

39. Constantes de la physique pour les solides. — Les applications de la thermodynamique à l'étude des solides sont restreintes; toutefois les formules générales permettent de déterminer quelques coefficients.

Nous connaissons $\frac{dv}{dt}$, que les physiciens appellent le coefficient de dilatation cubique.

$$v = v_0(1 + Kt)$$

$$\frac{dv}{dt} = v_0 K.$$

$\frac{dv}{dp}$ est le coefficient d'élasticité ; désignant par ε

la diminution de l'unité du volume pour un excès de pression de 1 kilogramme, nous aurons

$$-\frac{1}{v}\frac{dv}{dp}=\varepsilon \quad \text{et} \quad \frac{dv}{dp}=-\varepsilon v.$$

Le coefficient $\frac{dp}{dt}$ ne peut être défini ; mais nous avons

$$\frac{dv}{dp}=-\frac{dv}{dt}\cdot\frac{dt}{dp}$$

d'où

$$\frac{dp}{dt}=-\frac{\frac{dv}{dt}}{\frac{dv}{dp}}=+\frac{v_0}{v}\frac{K}{\varepsilon}.$$

40. Compression ou traction. — La chaleur latente de compression ou de dilatation l peut aussi être déterminée à l'aide des formules de la thermodynamique.

En effet, nous avons vu (§ **24**) que

$$\frac{l}{T}=A\frac{dp}{dt}.$$

Or, prenons un corps quelconque, un solide par exemple, et imaginons que nous le comprimions, sans lui permettre de perdre ni de gagner de la chaleur ; la transformation sera donc

adiabatique et la chaleur, mise finalement en œuvre, dQ, sera nulle :

$$dQ = 0.$$

Donc (3)

$$l dv + C' dt = 0$$

$$AT \frac{dp}{dt} dv + C' dt = 0.$$

Mais, si nous nous proposons de recourir à l'expérience, nous devrons observer des variations de volume et de température finies, et non pas infiniment petites ; remplaçons donc dv et dt par Δv et Δt. Il viendra

$$(31) \qquad \Delta t = -\frac{A}{C'} T \frac{dp}{dt} \Delta v.$$

Ces formules provoquent diverses observations.

Et d'abord, on voit que le signe de l est déterminé par celui de $\frac{dp}{dt}$, car AT est toujours positif ; pour les corps que la chaleur dilate (la grande majorité des corps sont dans ce cas), le facteur différentiel $\frac{dp}{dt}$ est positif ; l est donc généralement aussi positif.

D'autre part, et pour les mêmes raisons, nous dirons que Δt et Δv sont presque toujours de

signes contraires ; donc si Δv est négatif, c'est-à-dire si le corps est comprimé, Δt sera positif ; à une compression, correspondra un échauffement du corps. Inversement, un refroidissement suivra une dilatation. Cette conséquence se vérifie par l'expérience.

M. Lippmann a présenté ce résultat sous une forme intéressante [1] : il en a déduit une loi simple, analogue à la loi de Lenz pour les courants induits :

« *Lorsqu'on agit mécaniquement sur un corps placé dans une enceinte imperméable, le phénomène thermique qui en résulte est d'un sens tel que le changement de température correspondant tend à s'opposer à la continuation de l'action mécanique.* »

Ainsi, si l'on comprime un corps et que sa température s'élève, l'élévation de température tend à produire un accroissement de volume, qui est l'effet contraire de l'action mécanique exercée.

La formule précédente en Δt se prête bien à la discussion, mais non à une vérification expérimentale quantitative, car nous ne pouvons pas aisément déterminer $\frac{dp}{dt}$.

---

(1) LIPPMANN. — *Cours de thermodynamique.* Paris, 1889, p. 103.

Par contre, $\frac{dv}{dt}$ est bien connu.

Cherchons donc à remplacer $\frac{dp}{dt}$ par $\frac{dv}{dt}$.

Pour cela, partons de l'équation (6) :

$$dQ = hdp + Cdt$$

Il vient

$$hdp + Cdt = 0$$

et

$$l\frac{dv}{dp}dp + Cdt = 0.$$

D'où :

$$\Delta t = -\frac{AT}{C}\frac{dp}{dt}\frac{dv}{dp}\Delta p =$$

$$(32) \qquad = -\frac{A}{C}T\frac{dv}{dt}\Delta p.$$

Les quantités qui entrent dans cette équation pourront toutes être déterminées directement.

Joule a cherché à vérifier la formule (32) en opérant sur des barres de 300 millimètres de longueur et 6 millimètres de diamètre. L'extrémité supérieure était vissée à une console fixe ; l'extrémité inférieure était attachée à un levier sur lequel on pouvait faire agir des poids, sans approcher de l'appareil. Une pile thermo-électrique,

dont la soudure était logée dans une petite cavité pratiquée dans la barre, mesurait la variation de température produite par la traction.

Un accord remarquable se manifesta dans ces expériences entre les chiffres relevés et ceux que donnait la formule (32), ainsi qu'on peut en juger par le tableau suivant :

Métal ou bois	Traction en kilogrammes	Δ^t observé	Δ^t calculé
Fer. . . .	352	$-0^\circ,115$	$-0^\circ,110$
Acier . . .	352	$-0,162$	$-0,125$
Fonte . . .	356	$-0,148$	$-0,115$
Cuivre. . .	348	$-0,174$	$-0,154$
Plomb. . .	88	$-0,053$	$-0,040$
Gutta-percha	32	$-0,028$	$-0,031$
Bois de pin .	91	$-0,017$	$-0,023$
Laurier . .	182	$-0,059$	$-0,060$

Les métaux et les bois se refroidissent donc par l'effet de l'étirement ; le caoutchouc seul fait exception ; pour une traction de 19 kilogrammes, Joule a observé une élévation de température de $+0^\circ,114$; le calcul donnait $+0,137$ en tenant compte de ce que $\frac{dv}{dt}$ est négatif. On sait en effet

que, pour le caoutchouc étiré, le coefficient de dilatation linéaire est négatif, ce fait avait déjà été signalé par Gough. L'échauffement du caoutchouc par la traction est assez considérable pour devenir sensible aux lèvres, quand on étire vivement une bande de caoutchouc traversant la bouche. Le bois de laurier mouillé et fortement imprégné d'eau a donné à Joule les mêmes résultats que le caoutchouc.

Edlund a repris les expériences de Joule dans le but de déduire de l'observation de Δt et de Δp, la valeur de A ; il faut reconnaître que ses résultats ont présenté avec le résultat du calcul d'assez notables divergences.

41. Problèmes relatifs aux solides. — Voici deux problèmes dont nous empruntons encore l'énoncé et la solution à nos *Exercices et Applications de physique* :

I. *Avec quelle vitesse une balle de plomb doit-elle frapper un obstacle pour être fondue par le choc, en supposant que toute l'énergie cinétique qu'elle possède soit transformée en chaleur*

$$\frac{1}{2}\frac{P}{g}w^2 = J\left[Pc(T - t) + P\lambda\right]$$

En prenant c (la chaleur spécifique du plomb) égal à 0,0314, $t = 15°$, en tenant compte de ce

que le plomb fond à 520° et en faisant λ égal à 5,7 calories, on trouve

$$w = 361 \text{ mètres.}$$

II. *Une tige métallique a-t-elle le même coefficient de dilatation alors qu'elle est soumise à une traction énergique que lorsqu'elle est à l'état naturel ?*

M. Potier a donné la solution suivante de ce problème :

La longueur l de la tige est une fonction de la température t et de la traction p.

$$l = f(p.t)$$

Donc

$$\frac{dl}{l_0} = \alpha dt + \varepsilon dp$$

en appelant α le coefficient de dilatation thermique et ε le coefficient d'élasticité.

Nous avons par conséquent

$$\frac{dl}{dt} = \alpha l_0$$

$$\frac{dl}{dp} = \varepsilon l_0$$

et

$$\frac{d^2l}{l_0 dpdt} = \frac{d\alpha}{dp} = \frac{d\varepsilon}{dt}.$$

Or, augmentons la traction d'une quantité finie Δp ; le coefficient de dilatation augmentera de $\Delta p \dfrac{d\varepsilon}{dt}$.

Mais nous avons aussi un allongement Δl que nous pouvons calculer :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \varepsilon \Delta p.$$

Il vient donc, pour α, une variation

$$\Delta \alpha = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\Delta l}{l_0} \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Le problème est par suite ramené à savoir ce que devient le coefficient d'élasticité quand la température augmente. Or, il augmente avec la température. Donc le coefficient de dilatation augmente lui-même avec la traction.

Formulaire

(31) $$\Delta t = -\frac{A}{C'} T \frac{dp}{dt} \Delta v$$

(32) $$\Delta t = -\frac{A}{C} T \frac{dv}{dt} \Delta p.$$

CHAPITRE V

—

ÉTUDE DES LIQUIDES

42. Constantes de la physique pour les liquides. — Le coefficient de dilatation thermique des liquides $\frac{dv}{dt}$ a été déterminé avec soin par les physiciens ; on a, comme pour les solides,

$$\frac{dv}{dt} = v_0 K$$

On ne saurait admettre pour les liquides la constance de K, car ce coefficient varie assez rapidement avec la température : ainsi, pour l'alcool, K est donné, à la température *t*, par la formule

$$K_t = 0,001049 + 0,000002t$$

d'après Is. Pierre.

L'eau possède des propriétés singulières, car elle passe par un maximum de densité vers 4°, et sa dilatation est loin d'être régulière aux températures plus élevées. Voici, d'après Despretz et Hirn, les volumes occupés par un mètre cube d'eau pris à 4°, quand on élève sa température jusqu'à 200° :

Températures	Volumes	Températures	Volumes
(d'après Despretz)		(d'après Hirn)	
4°	1	100°	1,04315
10	1,000247	110	1,05122
20	1,001690	120	1,05992
30	1,004260	130	1,06945
40	1,007632	140	1,07949
50	1,011891	150	1,09030
60	1,016715	160	1,10149
70	1,022372	170	1,11406
80	1,028708	180	1,12698
90	1,035525	190	1,14089
100	1,043150	200	1,158996

Nous désignerons par la lettre α le volume en mètres cubes de 1 kilogramme d'eau : les nombres du tableau ci-dessus donnent donc les valeurs de $1000\ \alpha$.

Le coefficient $\frac{dv}{dp}$ peut se déduire des expériences faites sur la compressibilité des liquides : si nous appelons ε la diminution de l'unité de volume du liquide pour un excès de pression d'un kilogramme, la pression étant rapportée au mètre carré, nous aurons

$$-\frac{1}{v}\frac{dv}{dp} = \varepsilon \quad \text{et} \quad \frac{dv}{dp} = -v\varepsilon$$

Il faut reconnaître que ε est encore mal connu. Enfin

$$\frac{dp}{dt} = \frac{v_0}{v}\frac{K}{\varepsilon}.$$

La chaleur de dilatation l devient dès lors

$$l = AT\frac{dp}{dt} = AT\frac{v_0}{v}\frac{K}{\varepsilon}.$$

Elle a le même signe que le coefficient K, de sorte que l est positif pour les liquides qui se dilatent quand la température monte, et négatif pour les liquides qui se dilatent quand la température baisse, comme cela a lieu pour l'eau au-dessous de 4°.

La chaleur spécifique des liquides c a été dé-

terminée par Regnault; c étant connu, on a

$$dQ = cdt$$

$$[Q]_0^t = \int_0^T cdt$$

L'expérience a donné les valeurs de Q et Regnault en a déduit des formules empiriques qui donnent Q en fonction de t; voici ces formules pour l'eau, l'alcool et l'éther; nous y joignons les valeurs des chaleurs spécifiques $c = \frac{dv}{dt}$:

Eau

$$Q = t + 0{,}00002t^2 + 0{,}0000003t^3;$$
$$c = 1 + 0{,}00004t + 0{,}0000009t^2;$$

Alcool

$$Q = 0{,}54754t + 0{,}0011218t^2 + 0{,}0000022t^3;$$
$$c = 0{,}54754 + 0{,}0022436t + 0{,}0000066t^2;$$

Ether

$$Q = 0{,}529t + 0{,}000296t^2;$$
$$c = 0{,}529 + 0{,}000592t;$$

Sulfure de carbone

$$Q = 0{,}23524t + 0{,}0000815t^2;$$
$$c = 0{,}23524 + 0{,}0001630t;$$

Les chaleurs spécifiques croissent donc avec la température.

Celle de l'eau est égale à l'unité à la température zéro ; elle devient 1,013 à 100° et 1,044 à 200°. Clausius prend la valeur moyenne 1,013 dans ses calculs relatifs à la vapeur d'eau saturée et humide.

43. Compression des liquides. — Les effets thermiques produits par une compression, opérée sans variation de chaleur, peuvent se calculer comme nous l'avons fait pour les solides par la formule (32). L'effet a changé de signe pour l'eau, suivant que le liquide était pris en-dessous ou bien au-dessus de 4°, ainsi qu'on le voit ci-après.

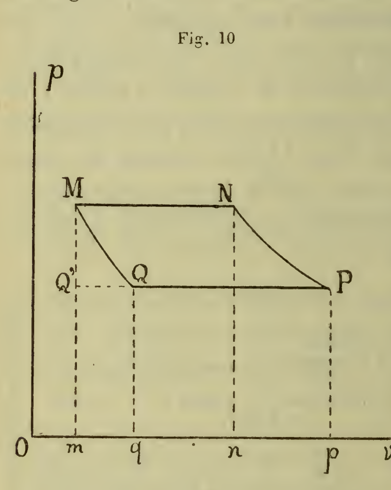
Température de l'eau	Pression en kilogrammes par centimètre carré	Δt	
		observé	calculé
1°,2	26,19	— 0°,0071	— 0°,0083
5,0	26,19	+ 0,0027	+ 0,0044
40,4	16,17	+ 0,0476	+ 0,0450

44. Étude de la liquéfaction. — La génération ignée des liquides peut être étudiée facilement et suivie dans toutes ses phases en appliquant à ce phénomène les deux principes de la

thermodynamique ; cette étude a été faite par Clausius.

Considérons un certain poids de liquide à la température *t*, au contact du solide générateur à même température, et faisons parcourir à ce mélange une série de transformations constituant un cycle de Carnot. Le mélange occupe d'abord un volume *om* (*fig.* 10) à la température *t* et sous la pression M*m* ; au contact d'une source de chaleur, à cette

Fig. 10



même température *t*, il fondra un certain poids de solide et, comme généralement les corps augmentent de volume en passant de l'état solide à l'état liquide, le volume augmentera de *om* à *on*, sans changer de pression. La droite horizontale MN représente cette

première transformation : or, on peut concevoir une opération adiabatique NP qui abaisse la température de dt. Soustrayons maintenant de la chaleur au mélange, en le mettant au contact d'un réfrigérant, qui le maintiendra à la température $t - dt$; une partie du liquide se solidifiera de nouveau, suivant PQ, la pression restant constante, et le volume diminuera de op à oq. Enfin, fermons le cycle par une dernière opération adiabatique QM, qui rétablira l'état initial. Le cycle parcouru est celui de Carnot et le second principe trouve son application immédiate.

Le travail effectué est mesuré par l'aire MNPQ, qu'on peut égaler au produit $MQ' \times MN$, vu les dimensions infiniment petites des côtés MQ et N'P. La hauteur MQ' est la variation de pression $\frac{dp}{dt} dt$ correspondante à la variation de température dt ; la base MN est la variation de volume produite par le changement d'état du solide qui a fondu sous l'action du foyer. Soit π le poids de ce solide fondu ; appelons v le volume de l'unité de poids de ce solide et v' le volume de l'unité de poids du liquide obtenu ; on voit sans peine que

$$MN = \pi (v' - v).$$

L'aire MNPQ a donc une étendue égale à

$$\pi(v' - v) \frac{dp}{dt} dt$$

C'est l'expression du travail produit ; la chaleur équivalente est

$$A\pi (v' - v) \frac{dp}{dt} dt.$$

La chaleur fournie par le foyer est $r\pi$, si nous désignons par r la chaleur latente de fusion du corps mis en œuvre.

Appliquons maintenant le théorème de Carnot mis sous la forme

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$T_1 - T_2 = dt$$

$$T_1 = t = T$$

puisque nous mesurons les températures en valeur absolue.

Donc

$$\frac{A\pi(v' - v) \frac{dp}{dt} dt}{r\pi} = \frac{dt}{T}$$

et

(33) $$r = AT(v' - v) \frac{dp}{dt}.$$

Le rapport $\frac{dp}{dt}$ est mal connu, sinon inconnu : mais r et $(v' - v)$ ont été mesurés avec soin, et

notre équation nous donne $\frac{dp}{dt}$, c'est-à-dire l'accroissement de pression correspondant à une variation infiniment petite de la température de fusion. On voit qu'il est de signe contraire à $v' - v$. Si le corps solide se dilate en fondant, comme c'est le cas le plus général, $v' - v$ est positif et un accroissement de pression à pour effet d'élever la température de la fusion ; c'est ce qui se passe pour la paraffine. Ce corps fond à 46°,3 sous la pression de l'atmosphère et à 49°,9 sous la pression de 100 atmosphères ; même phénomène pour le blanc de baleine, la cire, la stéarine et le soufre, Bunsen et Hopkens l'ont constaté. L'inverse doit se produire pour l'eau, et en effet, sir W. Thomson a trouvé que la glace fondait à — 0°,129 sous une pression de 16,8 atmosphères. Le calcul donnait — 0,126.

45. Entropie de 1 kilogramme de liquide. — L'entropie du kilogramme de liquide est utile à connaître.

Nous avons (15) :

$$dS = \frac{dQ}{T} = C\frac{dt}{T}$$

$$S = \int C\frac{dt}{T} = S_0 + C \operatorname{Log}\frac{T}{T_0}. \tag{34}$$

46. Problèmes relatifs aux liquides. — Voici un problème très simple, dont la solution est importante :

Quelle est l'énergie ou la chaleur interne de 1 kilogramme de liquide à t degrés ?

$$dQ = dU + Apdv.$$

Mais $Apdv$ a une valeur très faible, quand le liquide change de volume sans se vaporiser ; pour l'eau, la dilatation est si faible, quand on la chauffe de 0 à 200°, alors qu'elle reste soumise à la pression de sa vapeur, que le travail extérieur produit est moindre que 1 kilogrammètre. On peut donc négliger $Apdv$, et il vient

$$dU = dQ = Cdt$$
$$U = U_0 + Ct$$

Formulaire

(33) $$r = AT(v' - v)\frac{dp}{dt}$$

(34) $$S = S_0 + C \operatorname{Log} \frac{T}{T_0}$$

CHAPITRE VI

ÉTUDE DES VAPEURS SATURÉES

47. Les vapeurs ; leur définition. — On appelle généralement *vapeurs* les fluides obtenus par l'échauffement d'un liquide : ces fluides, produits par les liquides, doivent redevenir liquides quand on les soumet à certaines opérations.

Cette définition peut être conservée faute de mieux, mais elle est évidemment trop large, car elle comprend tous les gaz ; en effet, l'hydrogène lui-même devrait être rangé parmi les vapeurs, puisqu'il est liquéfiable.

On pourrait dire plus correctement qu'on donne le nom de vapeurs aux gaz, tant qu'ils sont au voisinage de leur point de liquéfaction : cette définition exclurait des vapeurs l'hydrogène. l'oxygène, et tous les gaz difficilement liquéfiables, tandis qu'elle comprendrait dans cette clas-

sification l'acide hypoazotique, l'acide sulfureux, etc., au même titre que la vapeur d'éther, d'alcool et d'eau.

Toutefois l'application du mot resterait facultative et cette catégorie de fluide serait mal délimitée; l'acide carbonique est-il gaz ou vapeur?

La définition la plus correcte des vapeurs est la suivante : une vapeur est un fluide liquéfiable. On sait en effet qu'un gaz n'est liquéfiable qu'à la condition d'ètre pris à une température inférieure au *point critique* : au-dessous de 31°,1 l'acide carbonique est coërcible, au-dessus de cette température, il est permanent. L'acide carbonique est donc une vapeur au-dessous de 31°,1 et un gaz, aux températures supérieures; l'éther est une vapeur au-dessous de 175° et un gaz au-dessus.

Il y a une autre définition à établir relativement à l'état de vapeur. Quand une vapeur est séparée de son liquide générateur, elle peut prendre, sous l'action de la chaleur, de la compression, etc., un état semblable à celui d'un gaz; cela ressort évidemment de ce qui précède; dans ces conditions, elle suit approximativement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, d'autant mieux qu'elle est plus éloignée de son point de liquéfaction. Mais prenons une vapeur et maintenons-la au contact de son liquide : elle se comporte

alors tout différemment. Le moindre refroidissement donne lieu à une condensation partielle ; la moindre compression produit le même effet ; en vertu de cet état particulier d'équilibre et par suite même de la facilité de cette transformation du liquide en vapeur et réciproquement, la pression du mélange est indépendante de son volume et elle ne dépend plus que de sa température. Les vapeurs de la première espèce sont dites *surchauffées* (parce que la chaleur leur donne cet état) tandis que les vapeurs de la seconde espèce sont dites *saturées*.

Il suffit du moindre excès de liquide pour saturer une vapeur ; on peut même concevoir une vapeur sans excès liquide, mais exactement maintenue à son point de condensation, et on dira encore que c'est une vapeur saturée, parce qu'on admettra que le dernier élément liquide vient de se transformer en fluide. Telle est souvent la vapeur fournie par une chaudière ; elle peut être sèche et nous la traiterons néanmoins comme une vapeur saturée.

La compression d'une vapeur surchauffée aboutit à l'état de saturation, si l'on opère à température constante, à l'aide d'une soustraction convenable de chaleur : la pression augmente d'abord au fur et à mesure que le

volume diminue, jusqu'au moment où la vapeur est saturée. Mais à partir de ce moment, la pression reste constante et la compression ne produit plus qu'une diminution de volume et une liquéfaction de vapeur : la vapeur est alors à sa *tension maximum. Il n'existe pas de vapeur de ce liquide possédant, à la même température une pression supérieure.*

48. Constantes de la physique relatives aux vapeurs ; tension maxima. — La force élastique ou pression maxima des vapeurs saturées sèches ou mêlées de liquide est donc indépendante de leur volume et elle n'est fonction que de leur température seule :

$$p = f(t).$$

La forme de cette fonction a été déterminée par l'expérience : nous ne possédons que des formules empiriques.

Duperrey avait donné pour l'eau la relation

$$P = \theta^4$$

dans laquelle P exprime la pression en kilogrammes par centimètre carré et θ la température en centaines de degrés centigrades ; mais on n'obtient ainsi qu'une valeur approchée.

Pour obtenir une valeur exacte, il faut em-

ployer la fonction de Biot, que Regnault a mise sous la forme classique

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t ;$$

F est une hauteur de mercure en millimètres, a, b, c, α et β sont des paramètres constants et t la température en degrés centigrades. Le terme $c\beta^t$ et très petit relativement à $b\alpha^t$; on le néglige souvent. Pour la plupart des liquides b est négatif et α plus petit que l'unité.

Pour les besoins de la thermodynamique, la tension F doit être transformée en kilogrammes de pression par mètre carré : on posera donc

$$p = F \frac{10\,333}{760} = 13,6\ F$$

Voici, d'après Zeuner, les valeurs des paramètres servant au calcul de log F :

Vapeur	a	Signe de $b\alpha^t$	Signe de $c\beta^t$	Valeurs de $\log \alpha b^t$	Valeurs de $\log c\beta^t$
Eau : de 0 à 100°. .	4,739	—	+	$+0{,}6117-0{,}0033t$	$-1{,}868\ +0{,}0069t$
de 101 à 200° .	6,264	—	—	$+0{,}6593-0{,}0016t$	$+0{,}0208-0{,}0059t$
Ether	5,029	—	+	$+0{,}4414-0{,}0031t$	$-3{,}3497+0{,}0146t$
Alcool	5,456	—	+	$+0{,}6390-0{,}0029t$	$-2{,}4949-0{,}0590t$
Chloroforme	5,225	—	—	$+0{,}5220-0{,}0026t$	$-0{,}9111-0{,}0131t$
Sulfure de carbone .	5,401	—	—	$+0{,}4919-0{,}0022t$	$-0{,}7200-0{,}0088t$
Acide carbonique . .	5,677	—	+	$+0{,}2175-0{,}0052t$	$-0{,}3949-0{,}0090t$

Ces formules donnent assez exactement p en fonction de t.

Regnault a publié du reste dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences* des tableaux qui résument l'ensemble de ses expériences ; nous en extrayons les données qui suivent :

Température absolue	Température en degrés centigrades	Hauteur du mercure	Pression en kilogrammes par mètre carré
	Vapeur d'eau		
243°	— 30°	0mm,39	—
273	0	4, 60	—
323	50	91, 98	—
373	100	760, 00	10333
423	150	3581, 2	48570
473	200	11689, 0	163116
503	230	20926, 4	284713
593 (1)	320	76562, 4	1041665
	Vapeur d'éther		
273°	0°	184mm,39	—
323	50	1264, 83	17209
373	100	4953, 3	67392
393	120	7719, 2	105023
	Vapeur d'alcool		
273°	0°	12mm,70	—
323	50	219, 90	—
373	100	1697, 55	23096
393	120	3231, 73	43969
423	150	7318, 4	99556

(1) Ce chiffre a été calculé par M. Bertrand, par un procédé que nous ferons connaître plus loin.

Température absolue	Température en degrés centigrades	Hauteur du mercure	Pression en kilogrammes par mètre carré
	Vapeur de sulfure de carbone		
273°	0°	127mm,91	—
323	50	857, 07	11660
373	100	3325, 15	45240
393	120	5148, 79	70052
423	150	9095, 94	123753
	Vapeur d'acide carbonique		
248°	— 25°	13007mm,02	176966
273	0	26906, 60	366076
298	25	50207, 32	683093
318	45	76314, 60	1038294
	Vapeur d'acide sulfureux		
273°	0°	1165mm,06	15851
323	50	6220, 01	84626
338	65	9221, 4	125461
	Vapeur de protoxyde d'azote		
273°	0°	27420mm,97	373074
293	20	42027, 88	571821
313	40	63359, 78	862037
	Vapeur d'ammoniaque		
273°	0°	3183mm	43306
323	50	15158	206231
353	80	30843	419632
373	100	46608	634123

Ces tables des forces élastiques sont d'une

grande utilité dans les applications, mais nous aurons souvent besoin de connaître aussi la dérivée $\frac{dp}{dt}$; on la déduit de l'équation p, en remarquant que p est proportionnel à F.

En négligeant l'influence du terme $c\beta^t$, nous aurons en effet :

$$\text{Log}\, p = a + b\alpha^t$$

ou, en logarithmes décimaux

$$\log p = 2{,}3026\, a + 2{,}3026\, b\alpha^t$$

$$\frac{dp}{pdt} = 2{,}3026\, b \log \alpha.\, \alpha^t$$

$$\frac{dp}{dt} = p\, 2{,}3026\, b \log \alpha.\, \alpha^t$$

$$(35) \qquad \frac{dp}{dt} = p(2{,}3026)^2\, b \log \alpha.\, \alpha^t$$

Les calculs de p et de $\frac{dp}{dt}$ sont assez laborieux, mais Zeuner a publié des tables dans lesquelles on trouve ces valeurs ; nous en donnons ci-après un extrait :

Températures absolues	Valeurs de $\frac{dp}{dt}$				
	Eau	Ether	Alcool	Sulfure de carbone	Acide carbonique
273°	0,3289	8,441	0,8419	5,846	730,70
293	1,0738	17,175	2,6133	11,664	1055,98
313	2,9347	31,242	6,8784	20,941	1387,22
323	4,5800	40,622	10,580	27,157	
373	27,189	115,313	58,397	77,030	
423	96,171		179,998	158,497	
473	243,438				

Pour rapporter ces valeurs au kilogramme par mètre carré, il faut les multiplier par 13,6.

49. Densités et poids spécifiques. — Gay-Lussac, Despretz, Dumas, Regnault, etc. ont déterminé les densités des vapeurs au-dessous de la tension maxima, mais tout près de l'état de saturation : la vapeur est alors surchauffée, et si elle ne suit pas exactement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on peut du moins lui appliquer ces lois sans erreur trop grande ; dès que l'on considère les vapeurs assez loin de leur liquéfaction, cette application devient d'ailleurs aussi

exacte que pour la plupart des gaz. Il en résulte que l'on peut passer des nombres de Gay-Lussac et de Regnault aux densités correspondantes à des températures plus élevées et à des pressions différentes. A ce point de vue, ces données de la physique ne sont pas sans intérêt pratique, et nous réunissons dans le tableau ci-dessous les densités de quelques vapeurs en indiquant les températures auxquelles on les a relevées.

DENSITÉS DES VAPEURS

PAR RAPPORT A L'AIR

Vapeurs	Densités	Températures
Eau	0,623	100°
Ether	2,586	35 ,5
Acool	1,614	78
Chloroforme . . .	4,200	60 ,8
Benzine	2,77	92 ,0
Sulfure de carbone	2,645	48 ,2

Quand la vapeur est saturée elle ne suit plus, nous l'avons dit, la loi de Mariotte, ni celle de Gay-Lussac ; sa masse augmente avec la température et par suite sa densité croît, suivant des

lois nouvelles, qu'on ne peut découvrir autrement que par l'expérience.

Hirn, Fairbairn et Tate et quelques autres savants ont cherché à déterminer les valeurs successives des densités de la vapeur d'eau saturée aux pressions croissantes produites par une élévation de température, la saturation étant maintenue. Zeuner a résumé dans le tableau suivant les résultats des meilleurs travaux sur la question :

Pression en atmosphères	Densité relative à l'air de la vapeur d'eau saturée
0,1	0,621
0,5	0,633
1	0,640
2	0,648
5	0,662
10	0,676

Le fait de la croissance de la densité est mis hors de doute pour les vapeurs maintenues saturées.

Les densités relatives à l'air présentent peu de facilités pour les calculs de la thermodynamique ; aussi préfère-t-on donner le poids spécifique du

mètre cube : désignons-le par la lettre Δ.

Nous trouvons alors :

Pression en atmosphères	Poids spécifique de la vapeur d'eau saturée Δ
0,1	0,0687
0,5	0,3153
1	0,6059
2	1,1631
5	2,7500
10	5,2703

Zeuner a montré que l'on peut calculer ces valeurs du poids spécifique par la formule empirique

$$\Delta = \alpha p^{\frac{1}{n}}$$

dans laquelle $\alpha = 0,6061$; p est la pression en atmosphères et $\frac{1}{n} = 0,9393$.

Cette formule serait applicable à d'autres vapeurs saturées que la vapeur d'eau, sauf à déterminer les valeurs particulières de α et de n.

50. Chaleur de vaporisation et chaleur totale. — Regnault a mesuré la quantité de

chaleur nécessaire pour transformer l'unité de poids d'eau liquide en vapeur saturée, à partir de o degré jusqu'à la température *t*, l'opération se faisant sous la pression constante *p* de cette vapeur saturée. Appelons λ cette quantité de chaleur, que Clausius a nommé *la chaleur totale de vaporisation.*

On peut se figurer que la vapeur a été produite dans les circonstances suivantes : l'unité de poids du liquide étant renfermée dans un cylindre et soumise à une pression *p*, chauffons-la ; sa température s'élèvera d'abord, avant qu'il ne se produise de vapeur, car il faut que le liquide arrive à une température *t*, à laquelle sa force élastique sera égale à *p*, pour surmonter cette pression. Le liquide reste donc liquide de $0°$ à $t°$: la quantité de chaleur fournie est celle que nous avons appelée Q [1] et qu'on désigne souvent par le nom de *chaleur du liquide.* Continuons à fournir de la chaleur : la force élastique étant devenue égale à *p*, il se forme de la vapeur et à partir de ce moment la température reste constante. La chaleur consommée dans cette seconde phase de l'opération est employée à produire le changement d'état ; elle en est le prix ; c'est ce que les

---

[1] Voir Ch. V, § 42, page 112.

anciens physiciens désignaient par la chaleur latente, et que nous nommerons tout simplement la chaleur de vaporisation, en l'écrivant r.

En somme, nous avons

$$\lambda = Q + r$$
$$r = \lambda - Q$$

Les expériences de Regnault ont déterminé λ et r, par des formules qui diffèrent pour chaque liquide.

Eau (de 0° à 195°)

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305t$$
$$r = 606{,}5 + 0{,}305t - (t + 0{,}00002t^2 + 0{,}0000003t^3)$$
$$= 606{,}5 - 0{,}695t - 0{,}00002t^2 - 0{,}0000003t^3$$

Alcool (de 0° à 150°)

Il a été impossible d'établir une formule : λ prend les valeurs suivantes, quand la température s'élève

λ	Température t
$236^{cal},5$	0°
264,0	50°
267,3	100°
285,3	150°

La valeur de r varie d'une manière qu'il n'a pas encore été possible de représenter par une équation.

Ether (de 0° à 120°)

$$\lambda = 94 + 0{,}45t - 0{,}000555t^2$$
$$r = 94 - 0{,}079t - 0{,}000851t^2$$

Chloroforme (de 0° à 160°)

$$\lambda = 67{,}00 + 0{,}1375t$$
$$r = 67{,}00 + 0{,}09485t - 0{,}0000507t^2$$

Sulfure de carbone (de 0° à 140°)

$$\lambda = 90{,}00 + 0{,}14601t - 0{,}000412t^2$$
$$r = 90{,}00 - 0{,}0892t - 0{,}000494t^2$$

On voit que, pour tous ces liquides, la valeur de r diminue quand la température t augmente : la chaleur de vaporisation est donc d'autant moindre que la température à laquelle le liquide se forme est plus élevée. Ce fait a une grande portée, car il a fourni aux physiciens de précieuses indications sur la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux.

Nous croyons utile de réunir synoptiquement les valeurs de r pour divers liquides :

Températures centigrades	Valeurs de r			
	Eau	Ether	Alcool	Sulfure de carbone
0	606,500	94,0	236,50	90,00
50	571,663	87,92	233,79	84,31
80	550,618	82,23	213,09	79,70
100	536,500	77,58	199,12	76,14
110	529,409	75,01	192,86	74,21
120	522,294	72,26	186,83	72,18
130	515,153		181,02	70,05
140	507,985		175,80	67,83
150	500,788		170,48	65,50
160	493,559			
180	474,002			
200	464,300			

51. Chaleur de vaporisation interne et externe. — L'application des équations fondamentales à la formation des vapeurs nous conduit à des conséquences importantes.

Pendant tout le temps que le liquide se transforme en vapeur, il n'y a aucun changement de température et l'on doit prendre $\frac{dt}{dv} = 0$; de plus, l'invariabilité de la température et de la pression

donne $dt = 0$ et $dp = 0$; il vient par suite

$$dU = \left(\frac{dU}{dv}\right) dv$$

et

$$dQ_1 = \left[\left(\frac{dU}{dv}\right) + Ap\right] dv.$$

Nous représentons ici par Q_1 la chaleur fournie pour opérer la vaporisation.

Si nous intégrons cette équation entre les limites σ (volume du liquide) et v (volume de la vapeur saturée produite par le liquide) nous aurons la chaleur dépensée pour effectuer le changement d'état, c'est-à-dire la chaleur d'évaporation r ; nous écrirons donc, puisque p est constant,

$$r = U_v - U_\sigma + Ap(v - \sigma)$$

On peut regarder σ comme une quantité constante, car elle varie fort peu avec la température, ainsi qu'en témoigne le tableau des valeurs de σ donné ci-dessus par l'eau (V, 1) ; v est une fonction de la température ou de la pression.

Le premier terme $U_v - U_\sigma$ exprime l'accroissement de la chaleur interne de la vapeur par rapport à celle du liquide qui l'a formée ; le second terme $Ap(v - \sigma)$ est la chaleur nécessaire

à la production du travail extérieur correspondant au changement de volume. Le premier terme fait connaître combien l'unité de poids d'une vapeur saturée sous la pression p contient de calories de plus que l'unité de poids du liquide générateur ; le second terme donne le nombre de calories transformés en travail.

On aurait pu prendre comme état initial la chaleur interne de l'eau à zéro et son volume v à la même température, et l'on aurait posé

$$r + Q = \lambda = U_v - U_0 + Ap(v - \sigma);$$

λ est la chaleur *totale* de vaporisation, somme de la chaleur de vaporisation r et de la chaleur Q du liquide ; elle est la somme d'une *chaleur interne* et d'une *chaleur externe*.

Remplaçant $v - \sigma$ par la lettre u, et désignant simplement par U la différence $U_v - U_0$, il vient

$$\lambda = r + Q = U + Apu \tag{36}$$

Cette formule est classique.

Remarquons que Apu est connu pour toute température et toute pression, car nous connaissons par l'expérience v et σ : Apu peut donc être calculé, puisque $U = \lambda - Apu$.

Zeuner a donné un certain nombre de valeurs

de u et de Apu pour diverses vapeurs ; nous les reproduisons d'après les tableaux insérés à la suite de sa Théorie mécanique de la chaleur.

Tempé-ratures centi-grades	Eau		Ether		Alcool		Sulfure de carbone	
	u	Apu	u	Apu	u	Apu	u	Apu
0	210,66	31,071	1,272	7,521	32,084	13,067	1,758	7,213
10	108,51	31.892	0,839	7,721	17,328	13,465	1.171	7,452
20	58,720	32,755	0,571	7,919	9,798	13,965	0,803	7,676
30	33,266	33,656	0,398	8,113	5,730	14,429	0,565	7.881
40	19,644	34,588	0,285	8,300	3,451	14,797	0,407	8,068
50	12,049	35,544	0,209	8,475	2,133	15,044	0,300	8,239
60	7,653	36,512	0,156	8,635	1,353	15,193	0,225	8,390
70	5,014	37,748	0,119	8,772	0,881	15,287	0,171	8,523
80	3,379	38,425	0,092	8,876	0,589	15,344	0,132	8,638
90	2,334	39,332	0,071	8,937	0,404	15,428	0,104	8,734
100	1,650	40,205	0,056	8,934	0,285	15,518	0,083	8,812
110	1,190	41,048	0,044	8,850	0,206	15,654	0,066	8,869
120	0,875	41,858	0,035	8,655	0,152	15,803	0,054	8,906
130	0,655	42,364			0,115	15,969	0,044	8,922
140	0,498	43,377			0,089	16,184	0.037	8,917
150	0,384	44,086			0,070	16,386	0,030	8,886
160	0,300	44,761						
170	0,237	45,403						
180	0,190	46,012						
190	0,153	46,589						
200	0,126	47,133						

52. Application des équations fondamentales aux vapeurs. — Toutes les valeurs ci-dessus ont été calculées par Zeuner à l'aide de procédés qu'il nous sera aisé d'exposer, après avoir fait l'application aux vapeurs des formules fondamentales.

Le premier principe nous a donné

$$\lambda = \mathrm{U} + \mathrm{A}pu.$$

Le second principe nous conduit, par transformation de l'équation (16), dans laquelle nous remplaçons dv par u, à la relation

$$d\mathrm{Q} = \mathrm{AT}\left(\frac{dp}{dt}\right)u.$$

Dans cette équation, $d\mathrm{Q}$ représente la quantité de chaleur élémentaire nécessaire pour produire l'accroissement du volume u ; c'est donc la chaleur nécessaire pour transformer le liquide, à la température t, en vapeur à la même température ; c'est la chaleur de vaporisation : nous avons par conséquent

(33) $$r = \mathrm{AT}\left(\frac{dp}{dt}\right)u \text{ [1]}.$$

[1] Nous donnons de nouveau à cette équation en r le numéro d'ordre 33, parce qu'elle est identique à celle que nous avons trouvée précédemment en étudiant le changement d'état d'un corps solide se liquéfiant.

La dérivée partielle $\frac{dp}{dt}$ étant connue, on peut calculer r par u, ou u par r, à l'aide de cette formule.

Le calcul de u, conduit à celui de v, par soustraction de σ; enfin le poids spécifique Δ est égal à $\frac{1}{v}$.

En réalité, σ est toujours très petit par rapport à v ; ainsi pour l'eau on a :

à 0°	$v = 210,661$	$\sigma = 0,001000$
à 100°	$= 1,651$	$= 0,001043$
à 200°	$= 0,124$	$= 0,001154$

Ces chiffres expliquent pourquoi, dans les applications, on remplace souvent u par v.

53. Considération d'un mélange de vapeur et de liquide. — Mais la vapeur était supposée sèche, dans tous les calculs précédents : cette hypothèse est fictive et pour ainsi dire irréalisable, car la vapeur produite par des moyens industriels entraîne toujours avec elle une certaine quantité de liquide. Il est démontré que cette proportion de liquide peut s'élever à 30 ou 35 pour cent du poids de la vapeur : elle

n'est jamais moindre que 1 pour cent, de telle sorte qu'en réalité c'est toujours de la vapeur humide que l'on doit considérer quand on prend cette vapeur à l'état de saturation. En d'autres termes, ce n'est pas de la vapeur seule que l'on manie, c'est un mélange de vapeur et de liquide : si x est le poids de vapeur par kilogramme de mélange, le poids du liquide est $(1 - x)$; x est la *quantité spécifique* de vapeur.

La pression p est la même, que la vapeur saturée soit sèche ou humide, mais les volumes changent, car nous avons :

$$\begin{aligned} v_1 &= xv + (1 - x)\,\sigma = \\ &= x\,(v - \sigma) + \sigma = \\ &= xu + \sigma\,; \end{aligned}$$

le volume spécifique σ du liquide sera encore considéré comme constant et u est comme précédemment une fonction de p ou de t.

La chaleur interne du mélange est moindre que celle d'une vapeur sèche. Nous avons d'abord pour la chaleur interne de la vapeur :

$$(r + \mathrm{Q} - \mathrm{A}pu)\,x$$

et, pour le liquide,

$$\mathrm{Q}\,(1 - x)\,;$$

la somme de ces deux quantités est égale à

$$(37)\ U_1 = Q + (r - Apu)\,x = \int_0^T C\,dt + (r - Apu)\,x =$$
$$= CT + (r - Apu)\,x$$

C'est l'expression de la chaleur interne d'un kilogramme de mélange de vapeur et de liquide.

Comme nous nous occuperons exclusivement désormais de vapeur humide, nous supprimerons l'indice des grandeurs v_1 et U_1, que nous écrirons simplement v et U.

54. Entropie de 1 kilogramme de mélange de vapeur et de liquide. — Considérons un kilogramme de liquide à la température initiale T_0 et supposons qu'on élève sa température à T, mais sans permettre au liquide de se vaporiser ; l'augmentation d'entropie sera égale à

$$C \operatorname{Log} \frac{T}{T_0}$$

ainsi qu'il a été dit ci-dessus (§ 45).

Vaporisons maintenant une fraction x du liquide, en donnant à la vapeur l'espace nécessaire pour son développement et en fournissant la chaleur qu'il lui faut ; la valeur de dQ, pendant

cette période, sera rdx et l'entropie croîtra de

$$\int \frac{rdx}{T}.$$

Comme r et T sont constants, cette intégrale est

$$\frac{rx}{T}$$

L'accroissement total cherché de l'entropie est donc égal à

$$C \operatorname{Log} \frac{T}{T_0} + \frac{rx}{T}$$

et nous aurons

$$(38) \qquad S = S_0 + C \operatorname{Log} \frac{T}{T_0} + \frac{rx}{T}.$$

Si le liquide était entièrement réduit en vapeur, l'on aurait

$$S = S_0 + C \operatorname{Log} \frac{T}{T_0} + \frac{r}{T}.$$

55. Chaleur nécessaire aux transformations du mélange. — Les études qui précèdent nous permettent de trouver une expression générale de la quantité de chaleur dQ nécessaire

pour opérer une transformation d'un kilogramme du mélange.

L'équation (38) étant différentielle, nous donne

$$\frac{dQ}{T} = C\frac{dt}{T} + d\frac{rx}{T} =$$

$$= C\frac{dt}{T} + \frac{r}{T}dx + \frac{x}{T}dr - \frac{x}{T^2}dt$$

Mais, comme r est seulement fonction de la température,

$$dr = \frac{dr}{dt}dt$$

et, par suite,

$$(39) \quad dQ = \left(C + x\frac{dr}{dt} - x\frac{r}{T}\right)dt + rdx.$$

Dans cette équation, C, r et $\frac{dr}{dt}$ sont des quantités expérimentalement connues ; x est une donnée de la question ; les inconnues sont donc ou dQ, ou dt, ou dx. Suivant que l'on se propose de calculer l'une ou l'autre d'entre ces quantités, on trouvera la solution de divers problèmes pratiques.

56. Chaleur spécifique de la vapeur saturée. — Par exemple, cherchons quelle est la quantité de chaleur à fournir à un mélange de vapeur et de liquide pour que la composition de

ce mélange ne change pas dans une transformation élémentaire.

Il faudra faire $dx = 0$ et nous aurons

$$dQ = \left(C + x\frac{dr}{dt} - x\frac{r}{T}\right)dt.$$

On déduit de cette équation :

$$\frac{dQ}{dt} = C + x\frac{dr}{dt} - x\frac{r}{T}$$

Cette relation en $\frac{dQ}{dt}$ a une grande importance, car elle exprime la valeur que prend la chaleur spécifique d'une vapeur conservant le même état de saturation : on l'a appelée la *chaleur spécifique de la vapeur saturée.*

Quand la vapeur est sèche, on a

$$\frac{dQ}{dt} = C + \frac{dr}{dt} - \frac{r}{T} = m \tag{40}$$

Or, cette valeur peut être déterminée numériquement pour les vapeurs dont Regnault a déterminé les constantes.

Voyons d'abord comment ce calcul peut se faire pour l'eau.

La chaleur spécifique de ce liquide est donnée par la relation (§ **42**).

$$C = t + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2.$$

Nous avons d'autre part

$$r = 606,5 - 0,695\,t - 0,00002\,t^2 - 0,0000003\,t^3$$

Remarquons enfin que

$$\lambda = r + \int_0^T C\,dt = 606,5 + 0,305\,t.$$

Si l'on différentie cette équation par rapport à t, l'on obtient

$$\frac{dr}{dt} + C = 0,305$$

Nous connaissons donc m.

$$m = 0,305 - \frac{606,5 - 0,695\,t - 0,00002\,t^2 - 0,0000003\,t^3}{273 + t}$$

Dans cette relation, t est exprimé en degrés centigrades, alors que T était une température absolue.

Clausius a fait le calcul de m :

t	0°	50°	100°	150°	210°
m	— 1,916	— 1,465	— 1,133	— 0,879	— 0,676

La chaleur spécifique de la vapeur d'eau satu rée est donc négative. Voici comment Clausius explique ce fait, qui paraît anormal de prime abord.

« On peut se rendre compte de la manière suivante, dit-il, de cette particularité. Lorsqu'on comprime la vapeur, le travail produit par cette compression engendre de la chaleur, et cette chaleur est plus que suffisante pour échauffer la vapeur de la quantité nécessaire pour qu'elle prenne la température correspondante au nouveau maximum de densité. Si donc on ne veut l'échauffer qu'au degré nécessaire pour qu'elle reste saturée, on devra retirer une partie de la chaleur produite. De même dans la dilatation de la vapeur, il y a plus de chaleur transformée en travail qu'il ne le faudrait pour refroidir la vapeur, de telle sorte qu'elle reste précisément à l'état de vapeur saturée : il faut donc, si l'on veut réaliser cette dernière condition, lui communiquer de la chaleur pendant la dilatation » [1].

On peut calculer les valeurs de m pour plusieurs autres vapeurs.

Sulfure de carbone

t	0°	100°
m	— 0,1837	— 0,1406

[1] *Théorie Mécanique de la chaleur* par Clausius, traduction Folie et Ronkar. 2e édition, 1887, p. 172.

Ether

t	0°	100°
m	+ 0,1057	+ 0,1309

Chloroforme

t	0°	80°	160°
m	— 0,1079	+ 0,0010	+ 0,072

Benzine

t	0°	70°	140°	210°
m	— 0,155	— 0,038	+ 0,048	+ 0,115

57. Température d'inversion. — De ces chiffres ressortent d'importantes conséquences. Et d'abord, nous voyons que m est négatif pour plusieurs vapeurs, mais qu'il est positif pour l'éther. D'autre part, les vapeurs de chloroforme et de benzine se comportent comme l'eau aux températures relativement basses et comme l'éther aux températures plus élevées. Il existe donc pour chacune de ces vapeurs une température à laquelle le signe de m s'intervertit en passant par zéro ; cette température a reçu le nom de *température d'inversion*.

On obtient cette température en posant

$$C + \frac{dr}{dt} - \frac{r}{T} = 0.$$

Dupré a trouvé ainsi pour valeurs des températures d'inversion les nombres suivants :

Benzine	118°
Chloroforme	121°.

Ce phénomène est général : la température d'inversion de la vapeur d'eau paraît devoir être fixée à + 520° ; celle de l'éther serait au contraire égale à — 115° ; mais ces températures ne sont pas accessibles.

La découverte que nous venons de signaler est due à Clausius et à Rankine ; Combes et Dupré ont contribué à élucider la question.

58. Lignes isothermiques des vapeurs ; formules de M. Bertrand. — Nous pouvons aborder maintenant l'étude des détentes de vapeur : commençons par le cas d'une détente opérée à température constante, c'est-à-dire suivant une isothermique.

Partons d'une vapeur sèche et saturée ; opérons la détente dans une enceinte perméable à la chaleur et admettons que le fluide reçoive à tout instant une quantité de chaleur suffisante pour satisfaire à la production du travail extérieur ; la température restera constante et la quantité de vapeur ne variera pas.

Il s'agirait de trouver l'équation $p = f(v)$ relative à ce phénomène.

Malheureusement la théorie est encore impuissante dans ce cas.

Zeuner croit que cette équation est de la forme $pv^n =$ constante ; de fait, cette formule paraît être assez voisine de la réalité, car si on remplace v par son équivalent $\frac{1}{\Delta}$, on obtient pour Δ des valeurs qui ne diffèrent pas notablement de celles que donne l'expérience.

On pourrait aussi essayer une relation de la forme $pv = R_1T$, R_1 étant un paramètre spécial au liquide : cette formule a conduit M. Bertrand à de remarquables expressions de la tension des vapeurs saturées ; ces formules sont empiriques, mais elles sont exactes et par suite fort utiles.

On aurait en effet :

$$\text{Log } p = \text{Log } R_1 + \text{Log } T - \text{Log } v.$$

Or, le volume v du kilogramme de vapeur saturée est lié à la température par une équation de la forme

$$\text{Log } v = a + \frac{b}{T} + C \text{ Log } T ;$$

d'où

$$\text{Log } p = (\text{Log } R_1 - a) + (1 - C) \text{ Log } T - \frac{b}{T}.$$

En remplaçant les constantes par leurs valeurs, on trouve les formules suivantes.

Vapeur d'eau

$$\text{Log}\, p = 17{,}44324 - 3{,}8682 \,\text{Log}\, T - \frac{2795}{T}$$

Vapeur d'éther

$$\text{Log}\, p = 13{,}42311 - 1{,}9787 \,\text{Log}\, T - \frac{1729{,}97}{T}$$

Vapeur d'alcool

$$\text{Log}\, p = 21{,}44687 - 4{,}2248 \,\text{Log}\, T - \frac{2743{,}84}{T}$$

Vapeur de sulfure de carbone

$$\text{Log}\, p = 12{,}5885 - 1{,}7689 \,\text{Log}\, T - \frac{1684}{T}$$

Vapeur d'ammoniaque

$$\text{Log}\, p = 13{,}37156 - 1{,}8726 \,\text{Log}\, T - \frac{1449{,}83}{T}$$

Vapeur d'acide carbonique

$$\text{Log}\, p = 6{,}41443 + 0{,}41861 \,\text{Log}\, T - \frac{819{,}77}{T}$$

Les valeurs calculées par ces relations diffèrent très peu des valeurs observées par Regnault (1).

(1) BERTRAND. — *Thermodynamique*, p. 93 et suivantes.

La ligne *de quantité de vapeur constante* d'une vapeur saturée et sèche peut donc être considérée comme une courbe hyperbolique.

Pour une vapeur humide, c'est-à-dire pour un mélange de vapeur et de liquide, p resterait constant avec la température et l'on aurait une ligne droite parallèle à l'une des abcisses, dans le cas *de la détente isothermique.*

59. Détente adiabatique d'un mélange de vapeur et de liquide. — Passons à l'étude des détentes adiabatiques d'un mélange de vapeur et de liquide ; c'est un des problèmes les plus importants que nous ayons à résoudre.

Nous avons vu ci-dessus (37) que la chaleur interne d'un kilogramme de mélange est égale à

$$U = \int_0^T Cdt + (r - Apu)\, x.$$

Supposons que le volume augmente d'une quantité infiniment petite dv en produisant un travail extérieur ; par le fait même, la température, la pression et la chaleur interne varieront de quantités infiniment petites et nous aurons

$$dU = Cdt + d.\,(rx) - Apd.\,(ux) + Aux.\,dp$$

Mais (33)

$$r = \mathrm{AT} \left(\frac{dp}{dt}\right) u,$$

d'où

$$\mathrm{A}u\, dp = \frac{rdt}{\mathrm{T}}$$

et

$$d\mathrm{U} + \mathrm{A}pd.\,(ux) = \mathrm{C}dt + d.\,(rx) - \frac{rxdt}{\mathrm{T}}$$

Or, $\mathrm{A}pd.\,(ux)$ représente la chaleur transformée lors de la production du travail extérieur $pd\,(ux)$, $d\,(ux)$ étant l'accroissement infiniment petit de volume ; le premier membre de l'équation représente donc la variation de la chaleur interne et la chaleur consommée par le travail ; c'est par conséquent la chaleur absorbée par la détente.

Si cette détente se fait adiabatiquement, nous aurons donc

$$\mathrm{C}dt + d.\,(rx) - \frac{rxdt}{\mathrm{T}} = o$$

Cette équation devient intégrable, si on la di-

vise par T, et il vient, entre les limites, T_0 et T.

$$(41) \qquad \int_{T_0}^{T} \frac{Cdt}{T} + \frac{rx}{T} - \frac{r_0 x_0}{T_0} = 0$$

Nous représentons par x_0 et x les proportions de vapeur avant et après la détente.

On aurait encore

$$(42) \qquad C \operatorname{Log} \frac{T}{T_0} + \frac{rx}{T} - \frac{r_0 x_0}{T_0} = 0$$

C'est la forme d'équation adoptée par Clausius.

Zeuner remplace Cdt par dQ et il écrit

$$\int_0^T \frac{dQ}{T} = \tau ;$$

d'où

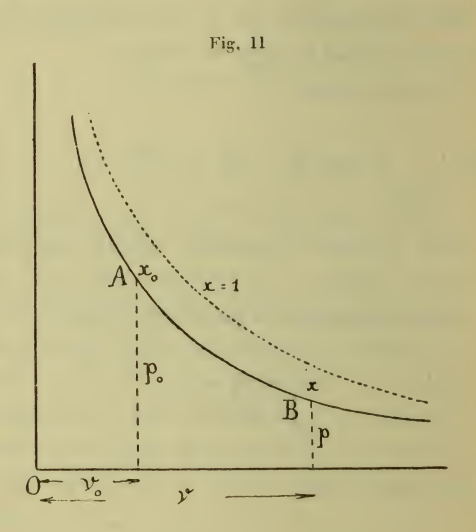
$$\tau - \tau_0 + \frac{rx}{T} - \frac{r_0 x_0}{T_0} = 0$$

et

$$(43) \qquad \tau + \frac{rx}{T} = \tau_0 + \frac{r_0 x_0}{T_0} = \text{const.}$$

C'est l'équation de Zeuner : elle permet de tracer la courbe adiabatique passant par un point A correspondant à l'état initial p_0, v_0, x_0, (*fig.* 11). Supposons en effet qu'on donne la température initiale T_0 et la composition spécifi-

Fig. 11



que du mélange par x_0 ; on connaît donc p_0 et u_0 et l'on calcule v_0 par la formule $v_0 = u_0 x_0 + \sigma$. L'équation (43) donnera dès lors x pour toute valeur de p et T. C'est pour faciliter ces calculs que Zeuner a réuni dans un tableau les valeurs

de τ et de $\frac{r}{T}$: voici un extrait de ce tableau pour la vapeur d'eau :

Pression p en atmosphères	Vapeur d'eau	
	$\tau = \int_0^T \frac{dq}{T}$	$\frac{r}{T}$
0,5	0,26273	1,54887
1	0,31356	1,43834
2	0,36814	1,32588
3	0,40205	1,25913
4	0,42711	1,21119
5	0,44693	1,17395
6	0,46392	1,14322
7	0,47840	1,11714
8	0,49120	1,09441
10	0,51297	1,05615
12	0,53150	1,02477
14	0,54744	0,99801

Les valeurs de τ sont données assez exactement par l'équation

$$\tau = \int_0^T \frac{Cdt}{T} = 1{,}0562 \text{ Log } T$$

68. Calcul des quantités de liquide formé ou vaporisé pendant la détente. — Nous

trouvons ainsi le moyen de calculer les quantités de liquide formé ou vaporisé dans la détente du mélange de vapeur et de liquide.

En effet, soit B un point de la courbe de détente correspondant à un état p, v ; si x est plus grand que x_0, il y a eu vaporisation ; sinon, il y a eu condensation. Le volume v est devenu $ux + \sigma$ et le rapport de détente ε est égal à $\frac{v}{v_0}$.

On ne saurait dire d'une manière générale qu'il y ait nécessairement condensation ou vaporisation d'un mélange quelconque de vapeur et de liquide, car le sens du phénomène dépend non seulement de la nature du liquide, mais encore de la composition du mélange. La vapeur d'eau *sèche* se condense dans la détente, tandis que la vapeur d'éther *sèche* se surchaufferait. D'autre part la vapeur d'eau saturée, contenant 45 pour cent de liquide deviendrait plus sèche dans la détente, si elle était prise à une température déterminée. Pour une certaine valeur de x, il n'y aura ni condensation, ni vaporisation.

Cette valeur de x se trouve aisément par l'équation (43) ; posons en effet que $x = x_0$; il vient alors

$$\tau + \frac{rx_0}{T} = \tau_0 + \frac{r_0 x_0}{T_0} ;$$

d'où

$$x_0 = \frac{\tau_0 - \tau}{\frac{r}{T} - \frac{r_0}{T_0}}.$$

Cette conclusion n'est exacte qu'entre les limites T_0 et T ; elle prouve simplement qu'une condensation est compensée par une vaporisation équivalente. Ainsi, entre

$$T_0 = 373 \quad \text{et} \quad T = 416, \; x_0 = 0{,}5$$

pour la vapeur d'eau ; hâtons-nous de remarquer que ce cas ne se présente jamais dans la pratique des machines à vapeur, car x_0 n'est jamais inférieur à 0,3.

61. Travail extérieur produit dans une une détente adiabatique. — Il est facile d'évaluer le travail d'une vapeur détendue adiabatiquement ; il suffit évidemment de calculer la chaleur interne initiale du mélange et sa chaleur interne finale. La différence a disparu dans l'opération et elle a été transformée entièrement en travail mécanique, puisque nous nous plaçons dans l'hypothèse de l'imperméabilité thermique de la paroi.

Pour un mélange renfermant une proportion

x de vapeur par kilogramme, nous aurons (37)

$$U = CT + (r - Apu)\,x.$$

Mais la température évolue entre les limites T_0 et T_1 et x varie de x_0 à x_1 : il vient donc

$$(44)\quad \mathcal{T} = J\left[C(T_0 - T_1) + (r_0 - Ap_0u_0)\,x_0 - (r_1 - Ap_1u_1)\,x_1\right]$$

C est la chaleur spécifique du liquide.

On calcule x par la formule (43) en partant de x_0, qui est une donnée du problème.

Les valeurs de $(r - Apu)$ sont connues par les tables de Zeuner, dont nous avons donné précédemment plusieurs extraits.

62. Problèmes relatifs aux vapeurs. — Nous terminerons notre étude des vapeurs par la solution de quelques problèmes :

I. *Un liquide de densité* 0,8 *et dont la densité de vapeur saturée est* 2,1 *à* + 50°, *possède, à cette température, une force élastique* F *équilibrée par* $0^{m},608$ *de mercure; on sait de plus que* $\frac{dp}{dt}$ *correspond à* $21^{mm},858$ *à cette même température de* 50°. *On demande de calculer :*

1° *Le travail externe de la vaporisation de* 1 *gramme de ce liquide dans une atmosphère à*

la pression de 608^{mm} *et à cette même température de* 50^0 *;*

2° *La chaleur latente de vaporisation dans les mêmes conditions* [1].

Le travail externe $\mathfrak{T} = pu$:

$$\mathfrak{T} = pu = p(v - \sigma) = p\left(\frac{1}{2{,}1 \times 1{,}293} - \frac{1}{800}\right) =$$

$$= \frac{608}{760} \times 10330\,(0{,}3690 - 0{,}0012) =$$

$$= 3040^{kgm} \text{ par kilogramme}$$

La chaleur latente $r = \mathrm{AT}\,\dfrac{dp}{dt}\,u$.

$$r = \frac{1}{425} \times 323 \times 21{,}858 \times \frac{10333}{760} \times 0{,}3678 =$$

$$= 830^{cal} \text{ par kilogramme.}$$

II. *Calculer le nombre de calories nécessaires pour porter de* 0° *à* 200° 100 *kilogrammes d'eau enfermés dans une chaudière de* 200 *litres.*

Aucun travail mécanique n'est produit, puisque l'eau et sa vapeur restent confinées dans la chaudière et que le volume du mélange ne change

---

[1] Witz. — *Exercices de physique et Applications*, p. 172.

point. Il n'y a donc qu'à calculer la variation de chaleur interne ; or nous avons (37) :

$$U_1 - U_0 = C(T_1 - T_0) + (r_1 - Ap_1u_1)x_1 - (r_0 - Ap_0u_0)\,x_0$$

Il faut calculer x_0.

Remarquons pour cela qu'un poids x_1 de vapeur, à la température T_1, occupe un volume $v_1\,x_1$ alors que le liquide remplit un espace $(1 - x_1)\,\sigma$; nous aurons donc

$$V = v_1\,x_1 + (1 - x_1)\,\sigma = v_0x_0 + (1 - x_0)\,\sigma$$

$$x_1 = \frac{V - \sigma}{v_1 - \sigma} \qquad \text{et} \qquad x_0 = \frac{V - \sigma}{v_0 - \sigma}$$

ou simplement

$$x_1 = \frac{V}{u_1} \qquad \text{et} \qquad x_0 = \frac{V}{u}$$

Il vient par conséquent

$$U_1 - U_0 = C(T_1 - T_0) + \left(\frac{r_1}{v_1} - Ap_1\right)V - \left(\frac{r_0}{v_0} - Ap_0\right)V =$$

$$= C\,(T_1 - T_{;0}) + V\left[\frac{r_1}{u_1} - \frac{r_0}{u_0}\,A - \left(p_1 - p_0\right)\right]$$

Nous prendrons $C = 1$.

V est le volume de la chaudière $= 0{,}2$

r_1 et r_0 sont donnés par les tables ; p_1 et pv de même ; enfin nous prendrons les valeurs de u_1 et u_0 calculées par Zeuner.

$$U_1 - U_0 =$$

$$= 200 + 0,2 \left[\frac{464}{0,125} - \frac{606}{210} - \frac{1}{425}\left(158922 - 62\right)\right] =$$

$$= 200 + 0,2 \times 3335 = 666 \text{ calories.}$$

Pour 100 kilogrammes, il faudra donc dépenser 86600 calories.

III. *Un kilogramme de vapeur d'eau, à 4 atmosphères, saturée et sèche, se détend dans un cylindre de machine à vapeur jusqu'à ce que sa pression soit devenue égale à l'atmosphère : quelle est la quantité de vapeur condensée?*

Le volume initial $v_1 = u_1 + \sigma = 0,448$ mètre cube. Nous trouvons dans les tables les valeurs de τ et r aux températures T_0 et T_1 (43).

$$T_0 = 417^0 \qquad T_1 = 373^0$$

$$0,427 + 1 \times 1,211 = 0,314 + x \times 1,438$$

$$x = 0,920$$

Il s'est donc condensé 80 grammes d'eau ; nous avons supposé que la paroi n'intervenait pas dans le phénomène.

Formulaire

(35) $$\frac{dp}{dt} = p(2,3026)^2 b \text{ Log } \alpha . \alpha^t$$

(36) $$\lambda = Q + r = U + Apu$$

Pour mémoire $r = AT\left(\frac{dp}{dt}\right) u$

(37) $$U = CT + (r - Apu)x$$

(38) $$S = S_0 + C \text{ Log } \frac{T}{T_0} + \frac{r}{T}$$

(39) $$dQ = \left(C + x\frac{dr}{dt} - x\frac{r}{T}\right) dt + rdx$$

(40) $$\frac{dQ}{dt} = m = C + \frac{dr}{dt} - \frac{r}{T}$$

(41) $$\int_0^T \frac{Cdt}{T} + \frac{rx}{T} - \frac{r_0 x_0}{T} = 0$$

(42) $$C \text{ Log } \frac{T}{T_0} + \frac{rx}{T} - \frac{r_0 x_0}{T_0} = 0$$

(43) $$\tau + \frac{rx}{T} = \tau_0 + \frac{r_0 x_0}{T_0} = \text{const.}$$

(44) $$\mathcal{T} = J\left[C(T_0 - T_1) + (r_0 - Ap_0 u_0)x_0 - (r_1 - Ap_1 u_1)x_1\right]$$

CHAPITRE VII

ÉCOULEMENT DES GAZ ET DES VAPEURS

63. Position du problème. — Le problème de l'écoulement des fluides a été traité pendant longtemps d'une manière absolument incorrecte, parce que l'on en faisait une mécanique incomplète, en ne tenant pas compte des phénomènes thermiques qui se produisent dans le passage d'un gaz ou d'une vapeur d'une enceinte dans l'autre.

C'est à la thermodynamique qu'il était réservé de poser correctement le problème et Zeuner en a donné le premier une solution satis-

faisante, en 1863 ; nous allons résumer brièvement la théorie qu'il a exposée (1).

Le fluide se dilate en passant d'un réservoir à un autre, dans lequel la pression est moindre; une portion du travail accompli est employée à prévenir le mouvement du fluide, mais une autre portion est transformée en chaleur, suivant des règles qui varient avec le mode de détente isothermique ou adiabatique; il y a lieu de définir nettement ces conditions, car la solution en dépend essentiellement.

Nous supposerons constantes les pressions dans le réservoir d'où sort le fluide et dans l'espace où il l'écoule ; nous admettrons de plus la continuité du mouvement et le parallélisme des filets de la veine ; enfin nous considérerons uniquement le cas simple d'un écoulement à travers un orifice percé en mince paroi.

Commençons par l'étude des gaz : soient p_0 et v_0 la pression et le volume spécifique d'un gaz dans le premier réservoir, p_1 et v_1 les valeurs de la pression et du volume dans le second réservoir. A mesure que le gaz gagne l'orifice, la pression

(1) Zeuner.— *Théorie Mécanique de la chaleur*, 2e édition, traduction Arnthal et Cazin. Paris, 1869, p. 154 et suivantes.

varie donc de p_0 à p_1 et le volume de v_0 à v_1 ; en même temps, la vitesse passe de la valeur zéro à la valeur w : ces changements ne se font point brusquement, mais la loi de cette variation importe peu à l'étude générale de la question ; pour l'instant, il nous suffit de constater que l'élément de volume se dilate en diminuant de pression et qu'il agit toujours sur les éléments voisins par sa force expansive. A chaque unité de poids correspond dans ce phénomène une dépense de travail donnée par l'expression

$$\int_{v_0}^{v_1} pdv.$$

Mais, comme les pressions po et p_1 sont constantes, le fluide a gagné une quantité d'énergie

$$p_0v_0 - p_1v_1$$

De plus, le gaz, ayant pris une vitesse w, possède une force vive $\frac{w^2}{2g}$.

Le théorème des forces vives nous donne par conséquent

$$(45) \qquad \frac{w^2}{2g} = p_0v_0 - p_1v_1 + \int_{v_0}^{v_1} pdv.$$

C'est l'équation fondamentale de l'écoulement des gaz : en différentiant, nous obtenons

$$d\left(\frac{w_2}{2g}\right) = -\, d\,(pv) + pdv = -\, vdp$$

Cette équation montre que la question reste indéterminée, si nous n'y adjoignons pas une autre relation, expression de la loi suivant laquelle la pression p varie avec le volume v à mesure que le fluide chemine vers l'orifice. Le problème admettra autant de solutions que nous ferons d'hypothèses.

64. Ecoulement d'un gaz à volume constant. — Supposons d'abord que le gaz conserve dans l'écoulement un volume constant ; l'hypothèse n'est pas invraisemblable, car il suffirait de refroidir le gaz pour que sa contraction thermique maintînt la constance supposée du volume ; nous ne prétendons pas que ce soit pratiquement réalisable, mais on ne commet pas d'absurdité en l'admettant.

Si v est constant, $dv = 0$

Il vient donc :

$$\frac{w^2}{2g} = (p_0 - p_1)\, v_0$$

La différence de pression $p_0 - p_1$ peut être

représentée par le poids d'une colonne de gaz de hauteur h et de poids spécifique δ : on aurait

$$p_0 - p_1 = h\delta = \frac{h}{v_0}$$

D'où :

$$\frac{w^2}{2g} = h$$

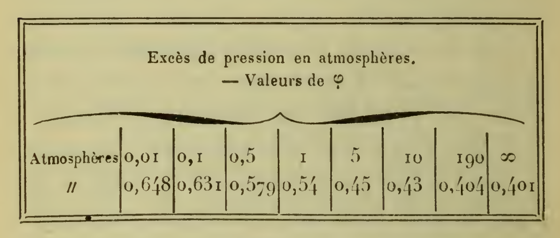
et

$$w = \sqrt{2gh}.$$

C'est la formule dite de Bernoulli, qu'on applique généralement dans les calculs industriels ; au point de vue mécanique, elle suppose que le gaz est incompressible comme un liquide, ce qui est contraire à la réalité ; au point de vue thermique, elle repose sur l'hypothèse que le gaz a traversé un orifice refroidi, qui lui a soustrait du calorique, et c'est une condition purement théorique imaginée pour les besoins de l'hypothèse. Mais au point de vue pratique, la formule est simple et facilement maniable ; c'est la raison pour laquelle on s'y tient.

Girard, d'Aubuisson et Péclet ont contrôlé expérimentalement l'exactitude de cette formule et ils ont observé que la vitesse réelle d'écoule-

ment est toujours moindre que celle que donne le calcul. Pour de faibles pressions, le coefficient de correction φ par lequel il faudrait multiplier w donné par la formule serait égal à 0,72 ; mais Wantze, de Saint-Venant et Poncelet ont trouvé pour φ des valeurs bien moindres pour de grands excès de pression. D'après ces habiles expérimentateurs, les valeurs de φ diminueraient avec l'excès de pression de la manière suivante :



	Excès de pression en atmosphères. — Valeurs de φ							
Atmosphères	0,01	0,1	0,5	1	5	10	190	∞
//	0,648	0,631	0,579	0,54	0,45	0,43	0,404	0,401

65. Ecoulement d'un gaz à température constante. — Si le gaz gardait une température constante en passant d'un réservoir dans l'autre, on pourrait appliquer à des changements de volume la loi de Mariotte, $pv = RT$, et l'on aurait

$$p_0 v_0 = p_1 v_1$$

et par suite

$$\frac{w^2}{2g} = \int_{v_0}^{v_1} p dv$$

$$= \int_{v_0}^{v_1} \frac{p_0 v_0}{v} dv$$

$$= p_0 v_0 \operatorname{Log} \frac{v_1}{v_0}$$

ou bien encore

$$\frac{w^2}{2g} = p_0 v_0 \operatorname{Log} \frac{p_0}{p_1}.$$

D'où

$$(46) \quad w^2 = 2g \, RT_0 \operatorname{Log} \frac{v_1}{v_0} = 2g \, RT_0 \operatorname{Log} \frac{p_0}{p_1}$$

C'est la formule de Navier.

L'hypothèse admise suppose nécessairement qu'on ait fourni au gaz qui s'écoule une quantité de chaleur

$$A \frac{w^2}{2g} = A \, p_0 v_0 \operatorname{Log} \frac{v_1}{v_0} ;$$

cette chaleur pourrait être transmise par les parois même de l'orifice, mais il faudrait de plus que les deux réservoirs fussent entretenus à même température : ces conditions ne sont jamais réalisées dans la pratique ; aussi la formule de Navier donne-t-elle des résultats qui diffèrent sensiblement de ceux qu'on relève expérimentalement.

66. Ecoulement d'un gaz sans variation de chaleur. — La faible conductibilité des gaz jointe à la rapidité avec laquelle se fait l'écoulement justifie plutôt une troisième hypothèse, qui est celle d'une opération adiabatique, faite sans addition, ni soustraction de chaleur; c'est l'inverse de ce que nous avions admis jusqu'ici.

Introduisons donc dans l'équation fondamentale la condition que

$$p_0 v_0^{\gamma} = p v^{\lambda};$$

il vient

$$\frac{w^2}{2g} = p_0 v_0 - p_1 v_1 + \int_{v_0}^{v_1} \frac{p_0 v_0^{\gamma}}{v^{\gamma}}\, dv =$$

$$= p_0 v_0 - p_1 v_1 + \frac{p_0 v_0^{\gamma}}{\gamma - 1}\left(\frac{1}{v_0^{\gamma-1}} - \frac{1}{v_1^{\gamma-1}}\right) =$$

$$= p_0 v_0 - p_1 v_1 + \frac{p_0 v_0}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{\gamma-1}\right].$$

Mais nous avons

$$p_0 v_0^{\gamma} = p_0 v_0 v_0^{\gamma-1} = p_1 v_1^{\gamma} = p_1 v_1 v_1^{\gamma-1};$$

d'où,

$$p_1 v_1 = p_0 v_0 \left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{\gamma-1}$$

et

$$p_0 v_0 - p_1 v_1 = p_0 v_0 \left[1 - \left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{\gamma-1}\right]$$

Portant cette valeur dans l'équation en w^2, nous trouvons

$$\frac{w^2}{2g} = \left(p_0 v_0 + \frac{p_0 v_0}{\gamma - 1}\right)\left[1 - \left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{\gamma - 1}\right] =$$

$$= \frac{\gamma}{\gamma - 1} p_0 v_0 \left[1 - \left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{\gamma - 1}\right] =$$

$$= \frac{\gamma}{\gamma - 1} \mathrm{RT}_0 \left[1 - \left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{\gamma - 1}\right]$$

En fonction des pressions initiale et finale p_0 et p_1, nous écrivons

$$\frac{w^2}{2g} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \mathrm{RT}_0 \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\right].$$

L'équation de l'écoulement adiabatique est donc

$$(47) \quad \left\{ \begin{aligned} w^2 &= 2g\,\mathrm{RT}_0 \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{\gamma - 1}\right] = \\ &= 2g\,\mathrm{RT}_0 \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}\right]. \end{aligned} \right.$$

Dans le cas de l'écoulement dans le vide, on fera $p_1 = 0$, ce qui donne

$$w^2 = 2g\,\mathrm{RT}_0 \frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

Si c'est de l'air qui s'écoule, on trouve

$$w^2 = 44{,}45\, T_0$$

La formule (47) peut aussi s'exprimer en fonction des température initiale et finale.

Pour cela, remplaçons $\frac{\gamma}{\gamma - 1}$ par sa valeur :

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} = \frac{\frac{C}{C'}}{\frac{C}{C'} - 1} = \frac{C}{C - C'} = \frac{C}{AR}$$

D'autre part, nous avons posé (25) :

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{\gamma - 1} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}$$

Nous arrivons donc à cette nouvelle valeur de w^2 :

$$(48) \quad w^2 = 2gRT_0 \frac{C}{AR}\left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right) = \frac{2gC}{A}(T_0 - T_1).$$

Les formules qui précèdent ont été établies par MM. Weissbach et Zeuner.

Elles répondent encore à un cas fictif et il ne faut pas s'attendre à ce que la valeur de w calculée de la sorte soit celle que donne l'expérience : de fait, les différences sont encore notables.

M. Weissbach a institué une série d'expériences dans le but de contrôler l'exactitude de sa formule, et il a constaté que les vitesses observées sont toujours inférieures aux vitesses calculées : il faut donc aussi faire intervenir un coefficient φ dont la valeur change malheureusement avec le rapport $\frac{p_1}{p_0}$. L'excès de pression variant de 150 à 850^{mm} de mercure, les valeurs de φ passent de 0,64 à 0,74.

Ce facteur φ totalise en réalité deux influences fort diverses : d'une part, la vitesse réelle est moindre que la vitesse calculée ; de l'autre, il se produit dans l'écoulement du gaz, par un orifice percé en mince paroi, une contraction de la veine analogue à celle qu'on observe dans l'écoulement de l'eau. On supprime ce dernier effet en prenant un ajutage ayant la forme du jet contracté et présentant une longueur de 10 millimètres environ.

Hirn avait entrepris en 1886 de nouveaux essais sur l'écoulement de l'air et il avait été conduit à des conclusions extrêmement défavorables, relativement à la formule de Weissbach ; mais M. Hugoniot a démontré que le savant thermodynamiste avait commis une erreur notable dans l'évaluation de la section du jet contracté, laquelle

décroît rapidement alors que l'excès de pression s'élève : de plus, Hirn admettait que la pression à l'orifice était égale à la pression p_1 dans le second réservoir, ce qui est loin d'être vrai, car la veine conserve à l'orifice une pression supérieure.

Il faut conclure de ce qui précède que la question est encore insuffisamment étudiée : il faudrait procéder à des expériences très variées, dans lesquelles on tiendrait compte des changements de pression et de température, non seulement dans les réservoirs, mais encore dans la veine ; ces expériences mériteraient de tenter le zèle d'un travailleur.

Pour l'instant, il faut reconnaître que la formule de Bernoulli peut suffire aux besoins de la pratique, quand on l'affecte d'un coefficient φ établi d'après les essais de St-Venant et de Poncelet.

67. Influence du laminage. — Mais il ressort de l'étude que nous venons de faire d'importantes conclusions relatives au laminage des fluide à travers l'orifice d'écoulement.

Quelle que soit la formule employée, que ce soit celle de Bernoulli, de Navier ou de Weissbach, on reconnaît toujours que le résultat du calcul est supérieur à la vitesse w réellement acquise.

Mais si l'on applique la formule (47), on observe que la température du gaz qui s'écoule est plus élevée que celle qui ressort de l'application de cette formule : cela peut tenir à ce que l'hypothèse de l'imperméabilité thermique de la paroi n'est point exacte ; toutefois, l'écart est plus grand qu'il ne devrait être de ce chef, surtout dans les détentes les plus rapides. Il y a donc lieu de chercher la cause de cette divergence en analysant plus complètement le phénomène.

Les molécules du gaz frottent contre les parois de l'orifice qu'elles traversent : ce frottement entraîne une perte de force vive, mais le travail correspondant ne peut pas disparaître, il ne peut que se transformer ; il se crée donc nécessairement de la chaleur. Les parois de l'orifice peuvent en absorber une faible part, et l'on observe en effet qu'elles s'échauffent ; mais la majeure partie de cette chaleur est prise par le gaz. Voilà pourquoi la température du gaz est toujours plus élevée, surtout dans les détentes rapides, qui donnent un frottement plus considérable et dont la brève durée empêche la transmission de la chaleur à la paroi. Le frottement produit donc à la fois une perte de force vive et une élévation de température du gaz ; mais on aurait tort de dire qu'il se perd du travail. Le travail corres-

pondant à la diminution de force vive se transforme en travail intérieur et il a pour effet d'augmenter la chaleur interne du gaz. Ce phénomène se manifeste surtout quand l'écoulement se fait par de longs ajutages, et par des tuyaux étranglés et coudés : la diminution de force vive est alors d'autant plus sensible que les résistances au mouvement sont plus considérables et que d'ailleurs la paroi est plus imperméable.

Une équation permet de mettre ce résultat mieux en évidence.

Revenons à notre formule fondamentale :

$$\frac{w^2}{2g} = p_0 v_0 - p_1 v_1 + \int_{v_0}^{v_1} pdv.$$

Le premier membre représente le résultat mécanique produit ; $p_0 v_0 - p_1 v_1$ est l'expression du travail extérieur produit ainsi que $\int pdv$. En différentiant cette équation, nous avons obtenu

$$d\left(\frac{w^2}{2g}\right) = -d(pv) + pdv.$$

Mais,

$$(2) \qquad dQ = dU + Apdv ;$$

d'où

$$pdv = \frac{dQ}{A} - \frac{dU}{A}$$

il vient donc

$$d\frac{w^2}{2g} = -d(pv) + + \frac{dQ}{A} - \frac{dU}{A}$$

et

$$(49)\ \frac{w^2}{2g} = p_0 v_0 - p_1 v_1 + \frac{Q}{A} + \frac{U_0 - U_1}{A}.$$

Dans cette équation, Q est la quantité de chaleur cédée par la paroi au gaz à la traversée de l'orifice ou prise par elle ; U_1 et U_0 sont les valeurs de la chaleur interne du gaz après et avant l'écoulement. Cette équation montre bien que la variation de chaleur interne est obtenue au détriment de $\frac{w^2}{2g}$.

Ces considérations ont une importance majeure dans la question de l'écoulement des fluides, car elle nous fait conclure que le laminage des gaz à travers les orifices et les tuyaux d'écoulement produit, il est vrai, une perte d'énergie cinétique, mais non pas une perte d'énergie totale, car on retrouve, sous forme de chaleur, l'équivalent de la force vive perdue. Dans certains cas, nous le verrons, il peut n'en résulter aucun dommage, car la chaleur interne gagnée peut être retransformée ultérieurement en travail mécanique.

68. Ecoulement des vapeurs. — L'équation (49) nous conduit directement à la formule relative à l'écoulement des vapeurs : quand on néglige l'influence des parois Q, on obtient en effet

$$\frac{w^2}{2g} = p_0 v_0 - p_1 v_1 + \frac{U_0 - U_1}{A}$$

Nous ne pouvons pas considérer la vapeur comme sèche parce que, si elle l'était dans le récipient qui produit l'écoulement, elle ne le serait plus avoir traversé l'orifice. Supposons donc que nous ayons affaire à un mélange renfermant x_0 de vapeur par kilogramme de mélange ; la proportion devient x_1 dans l'écoulement :

$$v_0 = u_0 x_0$$
$$v_1 = u_1 x_1$$

$$U_0 - U_1 = C(T_0 - T_0) + (r_0 - Ap_0 u_0)x_0 - (r_1 - Ap_1 - u_1)x_1.$$

Il vient par suite

$$\frac{w^2}{2g} = \frac{Ap_0u_0x_0 - Ap_1u_1x_1 + C(T_0 - T_0) +}{A}$$
$$\frac{(r_0 - Ap_0u_0)x_0 - (r_1 - Ap_1u_1)x_1}{A}$$

$$(50) \qquad = \frac{C(T_0 - T_1) + r_0 x_0 - r_1 x_1}{A}$$

C'est l'équation fondamentale de l'écoulement des vapeurs.

Formulaire :

$$\frac{w^2}{2g} = p_0 v_0 - p_1 v_1 + \int_{v_0}^{v_1} p dv \tag{45}$$

$$w^2 = 2gRT_0 \operatorname{Log} \frac{v_1}{v_0} = 2gRT_0 \operatorname{Log} \frac{p_0}{p_1} \tag{46}$$

$$\left\{ \begin{aligned} w^2 &= 2gRT_0 \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{v_0}{v_1} \right)^{\gamma - 1} \right] = \\ &= 2gRT_0 \quad \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right] \end{aligned} \right. \tag{47}$$

$$w^2 = 2g \frac{C}{A} (T_0 - T_1) \tag{48}$$

$$\frac{w^2}{2g} = p_0 v_0 - p_1 v_1 + \frac{Q}{A} + \frac{U_0 - U_1}{A} \tag{49}$$

$$w^2 = 2g \frac{C(T_0 - T_1) + r_0 x_0 - r_1 x_1}{A} \tag{50}$$

CHAPITRE VIII

—

ÉTUDE DES CYCLES ET DE LEUR RENDEMENT

69. Coefficient économique du cycle de Carnot. — Le premier principe nous a permis d'établir un rapport immédiat entre la chaleur et le travail : à toute quantité de chaleur disparue ou apparue correspond un certain travail produit ou consommé ; cette relation est indépendante des températures.

Introduisant la notion de continuité, et par suite celle du temps dans la question, nous avons trouvé le moyen d'obtenir continûment du travail par une transformation de la chaleur ou bien de la chaleur par une dépense de travail, en faisant évoluer un corps entre un *foyer* et un *réfri-*

gérant ; nous avons trouvé que le travail *total* que peut rendre ce corps est proportionnel à la température absolue de la source à laquelle la chaleur est empruntée. C'est l'énoncé le plus général du second principe.

Mais ce travail total n'est point entièrement réalisable, car le réfrigérant n'est jamais à la température du zéro absolu. Si la série des opérations parcourues par le corps constitue un cycle de Carnot, limité par une paire d'isothermiques et par une paire d'adiabatiques, le travail $\mathcal{C}$ recueilli est égal à $J(Q_1 - Q_2)$, Q_1 étant la chaleur cédée par le foyer et Q_2 la chaleur reprise, par le réfrigérent. De plus, nous avons montré (§ 7) que $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$, T_1 et T_2 étant les températures absolues du foyer et du réfrigérant. De ces relations, on déduit.

$$(51) \quad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \rho$$

Si nous nous plaçons dans le cas des machines thermiques, ayant pour objet spécial de transformer des calories en kilogrammètres, nous remarquons que $Q_1 - Q_2$ est la quantité de chaleur transformée en travail, alors que l'on disposait d'une quantité de chaleur Q_1 ; ρ est donc

le rapport de la chaleur utilisé à la chaleur disponible ; c'est ce que Verdet a appelé le *coefficient économique* du cycle.

D'après l'équation (51), le coefficient économique d'une machine évoluant suivant le cycle de Carnot est donc égal au rapport de la chute de température à la température absolue initiale. Il en résulte que, pour une même température absolue, la fraction utilisée est d'autant plus grande que l'évolution se fait entre des limites plus étendues : c'est la conséquence capitale du théorème de Carnot. Nous y reviendrons, quand nous ferons, dans un volume suivant, l'étude complète des machines thermiques.

Le coefficient ρ donne la mesure du rendement d'un cycle : en effet, il nous permet de calculer la quantité de travail que peut donner une calorie. Une calorie équivaut à 425 kilogrammètres ; mais on s'abuserait étrangement si l'on croyait qu'une machine thermique quelconque puisse fournir du travail à ce taux ; en réalité, c'est $J\rho = 425 \times \rho$ kilogrammètres qu'on obtient.

On retirerait 425 kilogrammètres d'une calorie si ρ était égal à 1, c'est-à-dire si T_2 était égal à zéro : il faudrait donc, nous l'avons déjà dit, que le réfrigérant fût à la température du zéro absolu.

Il est aussi impossible de transformer en travail tout le calorique d'un foyer qu'il l'est d'actualiser toute l'énergie potentielle d'une chute d'eau, en comptant comme hauteur de chute la distance du bief d'amont au centre de la Terre, vers lequel la gravitation tend à faire converger les masses. Tirer 425 kilogrammètres d'une calorie *dans une machine thermique* est donc une chose aussi impossible que d'atteindre le centre du globe.

En réalité, dans une machine fonctionnant entre un foyer à 150° centigrades (423 absolus) et un réfrigérant maintenu à 35° centigrades (308° absolues), on obtient par calorie

$$425 \times \left(1 - \frac{308}{423}\right) = 425 \times 0{,}27 = 74{,}75^{\text{kgm}}$$

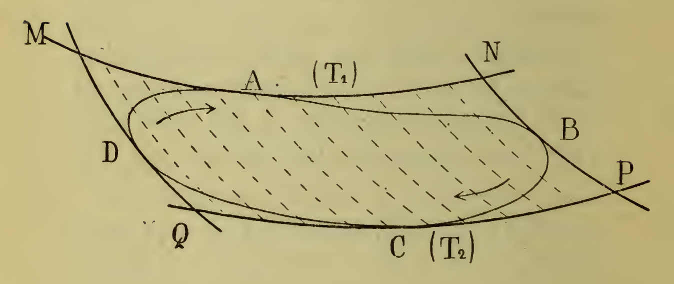
C'est peu, et pourtant c'est un maximum.

70. Rendement maximum du cycle de Carnot. — Le cycle de Carnot jouit en effet de la propriété remarquable de posséder le *rendement maximum*.

Pour le démontrer, rappelons-nous que les cycles réversibles peuvent être décomposés en cycles élémentaires, qui présentent la forme de

celui de Carnot (§ 9) ; en d'autres termes, une machine thermique fonctionnant suivant un cycle fermé réversible peut être remplacée par un certain nombre de machines élémentaires fonctionnant suivant des cycles de Carnot. Les rendements de ces cycles sont tous exprimés par le rapport $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$, mais leur valeur varie avec

Fig. 12



$T_2 - T_1$ et avec T_1, c'est-à-dire avec les limites entre lesquelles le corps évolue. Soit, par exemple, le cycle fermé réversible ABCD, (*fig.* 12) dont les températures limites sont T_1 et T_2 ; inscrivons-le dans un cycle de Carnot composé des isothermiques MN (à T_1) et PQ (à T_2) et des adiabatiques NP et QM ; de plus, décomposons-le en cycles de Carnot élémentaires. Les diffé-

rences des températures extrêmes de ces divers cycles sont toujours moindres que $T_1 - T_2$; d'autre part, la température supérieure de ces cycles est au plus égale et généralement plus petite que T_1 ; le rendement de chacun des cycles est donc plus faible que celui du cycle de Carnot compris entre les mêmes limites, *c.q.f.d.*

Le rendement d'une machine thermique est donc maximum lorsque cette machine fonctionne suivant un cycle de Carnot.

En d'autres termes, il ne peut exister de meilleur mode d'utiliser une quantité de chaleur fournie par un foyer que de lui emprunter cette chaleur à température constante et de céder aussi à température constante l'excès de chaleur non transformée au réfrigérant.

La nature de l'agent intermédiaire servant, pour ainsi dire, de véhicule à la chaleur n'a aucune influence sur le rendement, en vertu même du théorème de Carnot.

71. Autres cycles jouissant du maximum. — S'il est vrai que le rendement du cycle de Carnot ne peut être dépassé par celui d'aucun autre cycle, il serait inexact de dire que ce rendement ne puisse être atteint par quelques-uns d'entre eux.

Il suffit que ces cycles soient réversibles et qu'ils répondent aux deux conditions suivantes :

1° Que les échanges de chaleur des sources aient lieu, comme dans le cycle de Carnot, à température constante ;

2° Que les deux opérations par lesquelles s'effectue le passage d'une source à l'autre soient telles que la quantité de chaleur fournie par l'une suffise à l'accomplissement de l'autre.

La courbe représentative d'un tel cycle serait donc composée d'une paire d'isothermiques et d'une paire de courbes d'*égale transmission* remplaçant les courbes de *nulle transmission* : on appelle ces courbes d'égale transmission des *isodiabatiques*.

Ce genre de cycles a, avec celui de Carnot, une analogie manifeste, qu'il importe de faire ressortir. Dans le cycle de Carnot, le travail extérieur recueilli suivant l'adiabatique de détente est égal au travail extérieur dépensé suivant l'adiabatique de compression, de telle sorte que toute la transformation utile de chaleur en énergie s'effectue suivant l'isothermique supérieure ; il en est de même dans les cycles considérés, puisque les quantités de chaleur absorbées et dégagées sur les isodiabatiques sont égales et que c'est encore sur

les isothermiques que se produit utilement la conversion de la chaleur en travail.

Pour tous ces cycles, on peut toujours écrire

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

72. Cycles irréversibles. — Mais cette équation serait inexacte, si le cycle n'était pas réversible.

Toute opération n'est pas fatalement réversible : ainsi la production de chaleur par le frottement est un phénomène irréversible ; car s'il est vrai de dire que deux corps frottés s'échauffent, il n'en résulte pas que deux corps chauffés devront se frotter. Telle est encore la communication de chaleur par contact ou par rayonnement, la combustion d'un corps, la détente d'un gaz se précipitant dans le vide, sa compression instantanée, etc.

Arrêtons-nous à ce dernier cas.

Quand on comprime lentement un gaz, la pression exercée sur lui est toujours égale à sa force expansive, ou du moins ces pressions d'action et de réaction diffèrent infiniment peu l'une de l'autre. La pression extérieure peut alors être considérée comme une constante du gaz ; il existe pour ce gaz une pression, un volume,

une température uniforme et déterminée. Le phénomène est défini, et la quantité de chaleur produite par l'opération est calculable. Ce phénomène est réversible, car à la compression peut succéder une détente dans laquelle le travail consommé précédemment sera restitué, si l'on restitue au gaz la chaleur engendrée précédemment.

Mais imaginons qu'on ait comprimé très rapidement un gaz ; pourra-t-on encore affirmer qu'il y a eu constamment égalité entre la pression extérieure et la force expansive du gaz ? Nullement. Il se sera produit dans le cylindre qui aura servi à la compression des mouvements tumultueux, tourbillons et remoûts, dont la force vive fera augmenter le travail intérieur ; les molécules du fluide ne reviendront au repos qu'après la fin de l'opération, et, dans l'intervalle, il sera impossible de dire quelle a été la température et la pression dans le cylindre, car elle aura varié d'un point à un autre sans règle et sans loi. Dans cette opération, les théorèmes ne sont plus applicables : « ils ne sont ni vrais ni faux, dit M. Bertrand, ils n'ont point de sens. » [1]

---

[1] BERTRAND. — *Thermodynamique*, p. 266.

On dit généralement que dans le cas des cycles irréversibles, on a $\int \frac{dQ}{T} < 0$; mais M. Bertrand déclare que « les démonstrations proposées jusqu'ici ne rendent le théorème ni certain, ni vraisemblable. » Du reste, M. Lippmann estime qu'il est des phénomènes irréversibles pour lesquels on peut avoir $\int \frac{dQ}{T} > 0$ [2].

Nous nous contenterons de déclarer qu'on n'est plus autorisé à écrire $\int \frac{dQ}{T} = 0$, quand les cycles ne sont point réversibles.

Formulaire

(51) $$\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

---

(2) Lippmann. — *Cours de thermodynamique*, p. 232.

BIBLIOGRAPHIE

—

Nous ne mentionnerons ici que les travaux qui ont contribué aux progrès de la Thermodynamique dans ses applications les plus générales : les ouvrages spécialement consacrés à l'étude des machines à vapeur, à gaz, etc., sont réservés (¹).

1798

RUMFORD (Thomson, comte de). — *An inquiry concerning the source of the heat wich is excited by friction* (Phil. Trans.).

1824

CARNOT (Sadi). — *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* (Paris, Bachelier).

Cet ouvrage, devenu introuvable, a été réimprimé en 1872 dans les *Annales scientifiques de l'Ecole*

---

(1) Nous avons emprunté de nombreuses indications aux bibliographies faites par Grove, Verdet et Bertin, et nous les avons prolongées jusqu'à ces dernières années.

normale supérieure, 2e série, t. I, et il a été publié à nouveau en 1878, par M. Gauthier-Villars.

1834

Clapeyron. — *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur* (Journal de l'École Polytechnique, t. XIV, p. 170).

1837

Mohr (Friedrich). — *Uber die Natur der Waerme* (Baumgartner's und Holger's Zeitschrift für Physik, t. V, p. 319.

1838

Becquerel (H). — *Précis de nouvelles recherches sur le dégagement de la chaleur dans le frottement.* (Comptes-Rendus, VII, 363).

1839

Seguin (aîné). — *Etudes sur l'influence des chemins de fer* (Paris).

1845

Joule (James-Prescot). — *On the existence of an equivalent relation between heat and the ordinary forms of mechanical powers* (Phil. Mag. XXVII).

Mayer (Robert). — *Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhang mit dem Stoffwechsel* (Heilbronn).

1846

Joule. — *On the mechanical powers of electro-magnétism, steam and horses* (Phil. Mag. XXVIII).

1847

Von Helmholtz. — *Uber die Erhaltung der Kraft* (Berlin).

Joule. — *On the mechanical equivalent of heat as determined by the heat evolved by the friction of fluids* (Phil. Mag. XXI).

1848

Grove (W.-R). — *Corrélation des forces physiques* traduction Louyet (Paris).

1849

Joule. — *On the mechanical equivalent of heat* (Phil. Mag. XXXV).

Thomson (William). *An account of Carnot's Theory of the motive power of heat* (Edimbourg).

1850

Beaumont. — *Description du thermo-générateur* (Comptes-Rendus, XXXI, p. 314).

Clausius (Rudolph). — *Uber bewegende Kraft der Waerme* (Pogg. ann. LXXIX, 368).

1851

Colding. — *An examination of steam engines and the power of steam* (Copenhague).

Colding. — *Recherches sur les rapports des forces de la nature* (Copenhague).

Joule. — *On air engine* (Phil. Mag.).

Mayer. — *Bemerkungen über das mechanische Æquivalent der Waerme* (Heilbronn).

RANKINE. — *On the mechanical action of heat* (Edimbourg).

RANKINE. — *On the œconomy of heat in expansive machines* (Edimbourg).

REECH. — *Théorie de la force motrice du calorique* (Comptes-Rendus, XXXIII, p. 567.

1852

ERICSSON. — *Caloric Engine* (Mechanical Magazine).

REECH. — *Note sur la théorie des effets dynamiques de la chaleur* (Comptes-Rendus, XXXIV, p. 21).

1853

HOPKINE. — *Dynamical theory of heat* (Association Britannique).

JOULE et THOMSON. — *On the thermal effects of fluids in motion* (Phil. Trans.).

RANKINÉ. — *On the mechanical action of heat* (Edimbourg).

SIEMENS (W). — *Uber die Expansion des isolirten trockenen Dampfes* (Dingler's Journal).

THOMSON (W). — *On the dynamical theory of heat* (Edimbourg).

1854

CLAUSIUS. — *Uber eine verœnderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanische Waerme Theorie*(Pogg. Ann. XCIII, p. 481).

LIAIS. — *De l'air chauffé comme force motrice* (Cherbourg).

REECH. — *Théorie générale des effets dynamiques de la chaleur* (Paris).

SORET. — *Sur l'équivalence du travail mécanique et de la chaleur* (Archives de Genève).

1855

HIRN et SEGUIN. — *Transformation du calorique en force mécanique* (Cosmos).

LABOULAYE. — *Du travail mécanique que peut théoriquement engendrer l'unité de chaleur* (L'Institut).

VIARD. — *Production de chaleur dans la flexion d'une tige métallique* (Comptes-Rendus, XLI, p. 1171).

1856

CLAUSIUS. — *Uber die Anwendung der Mechanischen Waerme Theorie auf die Dampfmaschine* (Pogg. Ann. XCVII, 441 et 513).

RAMSBOTTOM. — *The caloric engine* (Mechanical Magazine, LXIV, 110).

RANKINE. — *On heat as the equivalent of the work* (Phil. Mag. XI, 338).

REECH. — *Récapitulation très succincte des recherches algébriques faites sur la théorie mécanique de la chaleur* (Journal de Liouville).

1857

LEROUX. — *Température du caoutchouc dilaté* (Cosmos).

1858

D'ESTOCQUOIS. — *Note sur l'équivalent mécanique de la chaleur* (Comptes-Rendus, XLVI, p. 461).

FAVRE. — *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur* (Comptes-Rendus, XLVI, p. 337).

HIRN. — *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur*, présentées à la société de physique de Berlin (Colmar).

KIRCHOFF. — *Uber einen Satz der mechanischen Waerme Theorie* (Pogg. Ann. CIII, p. 177).

LABOULAYE. — *Détermination de l'équivalent par l'écrasement du plomb* (Comptes-Rendus, XLVI, p. 773).

LEROUX. — *Détermination de l'équivalent dynamique de la chaleur* (Cosmos).

SOCIÉTÉ DE PHYSIQUE DE BERLIN. — *Tableau des valeurs trouvées par les différents expérimentateurs pour l'équivalent mécanique de la chaleur.*

1859

BOURGET. — *Théorie mathématique des effets dynamiques de la chaleur donnée à un gaz permanent* (Ann. chimie et phys. 3, LVI, p. 257).

WEISSBACH. — *Eine neue Bestimmung des mechanischen Æquivalent de Waerme* (Zeitschrift de Schlömilch, Leipzig).

1860

DUPRÉ. — *Sur le travail mécanique et ses transformations* (Comptes-Rendus, L, p. 588).

HIRN. — *Équivalent mécanique de la chaleur* (Cosmos).

Fairbairn et Tate. — *Experimental researches to determine the density of steam at all temperatures* (Proc. of Royal soc. X, p. 469).

Joule (J.-P.). — *Experiments of the total heat of steam* (Proc. of Manchester soc.).

Laboulaye. — *Essaï sur l'équivalent mécanique de la chaleur* (Paris).

Lenoir. — *Moteur de gaz d'éclairage* (Cosmos).

Resal. — *Recherches sur les effets mécaniques produits dans les corps par la chaleur* (Comptes-Rendus, LI, p. 449).

Zeuner. — *Grundzüge der mechanischen Waerme Theorie*, Freiberg.

Zeuner. — *Beitraege zur Theorie der Dampfe* (Pogg. Ann. CX, p. 371).

1861

Carvallo. — *Mémoires sur les lois mathématiques de l'écoulement et de la détente de la vapeur* (Comptes-Rendus, LII, p. 683 et 801).

Edlund. — *Untersuchung über die bei Volumenaenderung fester Körper entstehenden Waerme Phœnomene* (Pogg. Ann. CXIV).

Joule (J.-P.). — *Note sur les effets thermiques de la compression des liquides* (Ann. chim. et phys. 3, LXIII, p. 238).

Marié-Davy. — *Note sur la Théorie mécanique de la chaleur* (Comptes-Rendus, LIII, p. 904).

Rankine. — *A Manual of steam engine* (Londres).

Resal. — *Commentaire aux travaux publiés sur la chaleur considérée au point de vue mécanique* (Annales des mines, 5, XX, p. 323).

Schmidt (G.). — *Uber die Dichte des Wasserdampfes.*

1862

Cazin. — *Etude sur la détente et la compression des gaz sans variation de chaleur* (Ann. chim. et phys. 3, LXVI, p. 206).

Clausius. — *Uber die Anwendung des Satzes von der Æquivalenz der Verwandlungen auf die Innere Arbeit* (Pogg. Ann. CXVI, p. 73).

Fairbairn et Tale. — *On the law of expansion of superheated steam* (Phil. Trans.).

Hirn. — *Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur* (Paris et Colmar).

Regnault. — *Relation des expériences entreprises pour déterminer les principales lois et données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur* (Mémoires de l'Académie des Sciences, T. XXVI).

Thomson (W.). — *Sur une méthode propre à établir expérimentalement la relation qui existe entre le travail mécanique dépensé et la chaleur dégagée dans la compression d'un gaz* (Ann. chim. et phys. 3, LXIV, p. 504).

Verdet. — *Leçons sur la théorie mécanique de la chaleur* (Société chimique de Paris).

1863

Cazin. — *Exposé de la théorie mécanique de la chaleur* (Versailles).

Clausius. — *Uber einen Grundsatz der mechanischen Waerme Theorie* (Pogg. Ann. CXX, p. 426).

— *Sur la condensation des vapeurs pendant la détente ou la compression* (Comptes-rendus, t. LVI, p. 1115).

Combes. — *Exposition des principes de la théorie mécanique de la chaleur et de ses applications principales* (Paris).

Hirn. — *Confirmation expérimentale de la seconde proposition de la théorie mécanique de la chaleur et des équations qui en découlent* (Paris).

Rankine. — *On the expansive energy of heated water* (Phil. Mag.).

De Saint-Robert. — *Lettre concernant la théorie mécanique de la chaleur* (Cosmos).

Tyndall. — *Heat considered as a mode of motion* (Londres). — La traduction française de l'abbé Moigno a parue en 1864.

Weissbach. — *Versuche uber den Ausfluss der Luft und des Wassers unter hohem Drucke,* (Ingénieur und Maschinen Mechanik, Braunschweig).

Zeuner. — *Das verhalten verschiedener Dampfe bei der Expansion und Compression* (Zurich).

— *Das Locomotiven Blasrohr* (Zurich).

1864

Baumgartner. — *Die mechanische Theorie der Waerme* (Académie des Sciences de Vienne).

Clausius. — *Abhandlungen über die mechanische Waerme Theorie* (Braunschweig).

Dupré (A.). — *Sur la vitesse d'écoulement des gaz par les orifices en minces parois* (Comptes-rendus, t. LVIII, p. 1004).

Hirn. — *Esquisse élémentaire de la théorie mécanique de la chaleur et de ses conséquences philosophiques* (Paris).

Laboulaye et Tresca. — *Recherches expérimentales sur la théorie de l'équivalent mécanique de la chaleur* (Comptes-rendus, t. LVIII, p. 358).

P. Secchi. — *L'unita delle forze fisiche* (Rome).

1865

Hirn. — *Théorie mécanique de la chaleur* (Paris, 2e édition).

De Saint-Robert. — *Principes de thermodynamique* (Turin).

Seguin. — *Mémoire sur les causes et les effets de la chaleur, de la lumière et de l'électricité* (Comptes-rendus, t. LXI, p. 980).

Zeuner. — *Grundzüge der mechanischen Waerme Theorie* (2e édition, Leipzig).

1866

Cazin. —*Sur la détente des vapeurs saturées* (Comptes-rendus, t. LXI, p. 56).

Cazin et Hirn. — *Expériences sur la détente de la vapeur d'eau surchauffée* (Comptes rendus, t. LXIII, p. 144).

1867

Bertin. — *Rapport sur les progrès de la thermodynamique en France* (Paris).

Hirn. — *Mémoire sur la thermodynamique* (Ann. chim. et phys. 4, X, p. 32 et XI, p. 5).

Moutier. — *Sur un point de la théorie mécanique de la chaleur* (Comptes-rendus, t. LXIV, p. 653).

Rankine. — *De la nécessité de vulgariser la seconde loi de la thermodynamique* (Ann. chim. et phys. 4, XII, p. 88).

1868

Cazin. —*Mémoire sur la détente et la compression des vapeurs* (Ann. chim. et phys. 4, t. XIV, p. 374).

Hirn. — *Conséquences philosophiques et métaphysiques de la thermodynamique* (Paris).

Verdet. — *Théorie mécanique de la chaleur*, publiée par MM. Prudhon et Violle (Paris, Imp. Imp[le]).

1869

Briot. — *Théorie mécanique de la chaleur* (Paris).

Clausius. — *Théorie mécanique de la chaleur* (Paris, traduction Folie).

DUPRÉ. — *Théorie mécanique de la chaleur* (Paris).

HERWIG. — *Untersuchungen über das Verhalten der Dampfe gegen dasMariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz* (Pogg. Ann. t. CXXXVII, p. 19 et 592).

MASSIEU. — *Sur les fonctions caractéristiques des divers fluides* (Comptes-Rendus, t. LXIX, p. 850 et 1057).

MOUTIER. — *Sur la détente des gaz* (Comptes-Rendus, t. LXIX, p. 95).

REECH. — *Théorie des machines motrices* (Paris).

ZEUNER. — *Théorie mécanique de la chaleur* (Paris, traduction Cazin et Arnthal).

1870

CAZIN. — *Mémoire sur la détente des gaz* (Ann. chim. et phys. 4, XX, p. 251).

MOUTIER. — *Sur la chaleur spécifique des gaz sous volume constant* (Comptes-Rendus, t. LXXI, p. 807).

PHILLIPS. — *Sur les changements d'état d'un mélange d'une vapeur saturée et de son liquide suivant une ligne adiabatique* (Comptes-Rendus, t. LXX, p. 588).

REGNAULT. — *Mémoire sur la détente des gaz* (Mémoires de l'Académie des Sciences, t. XXVII).

TAIT. — *Essai historique de la théorie mécanique de la chaleur* (Paris, traduction Moigno et Cyre).

VIOLLE. — *Sur l'équivalent mécanique de la chaleur* (Ann. chim. et phys. 4, t. XXI, p. 64).

1872

Clausius. — *Uber die Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der Waerme Theorie auf allgemeine mechanische Principien* (Pogg. Ann. t. CXLII, p. 142).

Moutier. — *Eléments de thermodynamique* (Paris).

Phillips. — *Cours de mécanique appliquée, théorie de la chaleur* (Paris).

1873

De Eccher. — *Sur la transformation du travail mécanique en chaleur et en électricité* (Nuovo Cimento, v, p. 99).

Pochet. — *Nouvelle mécanique industrielle* (Paris).

Ruhlmann (R.). — *Handbuch der mecanischen Waerme Theorie nach Verdet* (Braunschweig).

Sarrau. — *Sur la thermodynamique des systèmes matériels* (*Journal de Phys.* t. II, p. 318).

1874

Resal. — *Traité de mécanique générale;* t. II, Thermodynamique (Paris).

1875

De Coppet. — *Théorie de la surfusion et de la sursaturation, d'après les principes de la théorie mécanique de la chaleur* (Ann. de chimie et de phys. 5, t. VI, p. 275).

Courtin. — *La chaleur et ses applications* (Mons).

PUSCHL. — *Théorie des gaz* (Académie des Sciences de Vienne).

J. THOMSON. — *A quantitative investigation of certains relations between the gazeous, the liquid and the solid states of water substance* (Phil. Mag. XLVII, p. 447).

VIOLLE. — *Exposé des recherches entreprises sur la thermodiffusion* (Journal de phys. IV, p. 97).

1876

HIRN. — *Exposé analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur* (3e éd., Paris).

KUNDT et WARBURG. — *Uber Reibung und Waerme Leitung verdünnter Gase* (Pogg. Ann. t. CLV, p. 337 et 525; t. CLXI, p. 177).

PULUJ. — *Mesure de l'équivalent mécanique de la chaleur* (Académie des Sciences de Vienne).

1877

CERRUTI. — *Considerazioni sui calori specifici* (Lincei, 3, t. I).

MASSIEU. — *Mémoire sur les fonctions caractéristiques des divers fluides* (Acad. des Sciences, savants étrangers, t. XXII).

PUSCHL. — *Nouvelle loi de la thermodynamique* (Académie des Sciences de Vienne, p. 11 et 59).

VIOLLE. — *Sur la théorie dynamique des gaz* (Journal de phys. VI, p. 73 et 175).

1878

Puschl. — *Sur l'état interne et la chaleur latente des vapeurs* (Académie des Sciences de Vienne).

Rankine. — *Manuel de la machine à vapeur* (traduction G. Richard, Paris).

1879

Dulos. — *Cours de mécanique*, t. IV, *Thermodynamique* (Paris).

Puschl. — *Grundzüge der aktinischen Waerme Theorie* (Académie des Sciences de Vienne).

Tait. — *On the dissipation of energy* (Phil. Mag. 5, t. VII, p. 344).

Thomson (W.). — *On the thermodynamic motivity* (Phil. Mag. 5, t. VII, p. 348).

Valerius. — *Les applications de la chaleur* (Paris).

Viry. — *Leçons de thermodynamique pure* (Paris).

1880

Puluj. — *Frottement interne des mélanges de gaz* (Académie des Sciences de Vienne).

Thurston. — *Histoire de la machine à vapeur* (traduction Hirsch, Paris).

1881

Bartoli. — *Détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur* (Nuovo Cimento, t. VIII, p. 5).

Devillez. — *Traité élémentaire de la chaleur au point de vue de son emploi comme force motrice* (Mons).

1882

Clausius. — *Uber die theoretische Bestimmung des Dampfdruckes und der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit* (Wied. Ann. 5, t. XIV).

Courtin. — *Eléments de la théorie mécanique de la chaleur* (Mons).

Hagen. — *Bestimmung des mechanischen Waerme Æquivalents* (Wied. Ann. 5, XV, p. 1).

Hirn. — *Recherches expérimentales sur la relation qui existe entre la résistance de l'air et la température* (Paris).

Stoletow. — *L'état critique* (Journal de la Société Physico-chimique russe, t. XIV, p. 167).

1883

Briot. — *Théorie mécanique de la chaleur* (2e éd., Paris).

Cantoni et Gerosa. — *Sul valore dynamico di una caloria* (Lincei, 3, t. XII, p. 437).

Jouffret. — *Introduction à la théorie de l'énergie* (Paris).

Kraïewitsch. — *Tension des vapeurs dans l'état de saturation* (Journal de la Société Physico-chimique russe, t. XV, p. 141).

1884

Lippmann. — *Définition physique et détermination des températures absolues* (Journal de phys. 2, t. III, p. 53 et 277).

Sresnewski. — *Nouvelles applications du théorème de Carnot* (Journal de la Société Physico-chimique russe, t. XV, p. 39 et 53).

Witz. — *Etude sur les moteurs à gaz tonnant* (Paris).

1885

Berthelot. — *Principe du travail maximum* (Ann. de chimie et de phys. 6, t. III, p. 368).

Boltzmann. — *Relation entre le rayonnement calorifique et le second principe de la thermodynamique* Wied. ann. t. XXII, p. 31).

Bouty. — *Chaleurs latentes et chaleurs spécifiques des vapeurs saturées* (Journ. de phys. 2, t. IV, p. 26).

Meslin. — *Sur la définition des gaz parfaits* (Journal de Phys. 2, t. IV, p. 132).

Moutier. — *La thermodynamique et ses principales applications* (Paris).

1886

Blondlot. — *Influence de l'électrisation sur la pression de la vapeur saturée* (Journal de Phys. 2, t. V, p. 548).

Duhem. — *Le potentiel thermodynamique* (Paris).

Hirn. — *Recherches expérimentales sur la limite de la vitesse que prend un gaz, quand il passe d'une pression à une autre plus faible* (Ann. de chimie et de phys. 6, t. VII, p. 289).

Macquet. — *Cours de physique industrielle* (Mons).

PETTERSON. — *Nouveau principe de mesure de la chaleur* (Nature angl. t. II, p. 321).

WARBURG. — *Bemerkungen über den Druck des gesättigten Dampfes* (Wied. Ann. t. XXVIII, p. 394).

WILDE. — *Vitesse d'écoulement de l'air* (Phil. Mag. t. XX, p. 531).

1887

AYRTON et PERRY. — *Note on the Paper on some thermodynamical relations by Ramsay and Yung* (Proc. of the Royal soc. t. VIII, p. 368).

BERTRAND. — *Thermodynamique* (Paris).

CLAUSIUS. — *Théorie mécanique de la chaleur* (2e éd. trad. FOLIE et RONKAR, t. I, Mons).

HIRN. — *La cinétique moderne et le dynamisme de l'avenir* (Paris).

HUGONIOT. — *Sur la vitesse limite d'écoulement des gaz* (Journal de phys. 2, t. VI, p. 79).

ZEUNER. — *Technische Thermodynamik* (3e édition allemande, Leipzig).

1888

BLONDLOT. — *Introduction à l'étude de la thermodynamique* (Paris).

BRILLOUIN. — *Chaleur spécifique pour une transformation quelconque et Thermodynamique* Journal de phys. 2, t. VII, p. 148).

KRAÏEWITSCH. — *Sur la formule de van der Wals* (Journal de la soc. Physico-chimique russe, t. XIX, p. 1).

PEROT. — *Sur la mesure du volume spécifique des vapeurs saturées et la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur* (Journal de phys. t. VII, p. 139).

RESAL. — *Traité de physique mathématique* (t. II, *Thermodynamique*, Paris).

1889

BOUTY. — *Sur le travail interne dans les gaz* (Journ. de phys. t. VIII, p. 20).

DAHLANDER. — *Sur la représentation géométrique des quantités que l'on considère dans la théorie mécanique de la chaleur* (Journal de phys. t. VIII, p. 323).

DIETERICI. — *Sur une nouvelle mesure de l'équivalent mécanique de la chaleur* (Wied. Ann. t. XXXIII, p. 417).

GRASSI. — *Sur le calcul de la température de régime dans les séchoirs* (Nuovo cimento, XXIII, p. 123).

HATON DE LA GOUPILLIÈRE. — *Cours de machines*, t. I, *Thermodynamique*, Paris).

LIPPMANN. — *Cours de thermodynamique* (Paris).

MADAMET. — *La thermodynamique et ses applications* (Paris).

1890

BURTON. — *On endless availability and on a restriction to the application of Carnot's principle* (Phil. Mag. 5, p. 185).

Von Helmholtz. — *Berträge zur Thermodynamik der chemischen Processe* (Académie des Sciences de Berlin).

Jobin. — *Rapport des travaux de dilatation et d'échauffement des métaux* (Journal de phys. 2, t. IX, p. 554).

Nipher. — *Sur la représentation du rendement d'une machine à vapeur sans condensation, en fonction de la vitesse et de la pression* (Américan journal, p. 281).

Ritter. — *Beitrag zur Theorie der adiabatischen Zustandsänderungen* (Wied. Ann. t. XXXVII, p. 44).

Ser. — *Traité de physique industrielle ; production et utilisation de la chaleur.*

Wiedemann (F). — *Sur le second principe de la thermodynamique* (Wied. Ann. t. XXXVIII, p. 485).

Witz. — Théorie des machines thermiques (Revue générale des sciences, n° 1).

1891

Batelli. — *Sulle proprieta thermiche dei vapori* (Académie des Sciences de Turin, t. XL).

Barus. — *Volume d'un fluide et sa relation avec la pression et la température* (American journal, t. XXXIX).

Berthelot. — *Sur l'unité calorimétrique* (Journal de phys. 2, t. X, p. 169).

Natanson. — *Remarques thermodynamiques* (Wied. Ann. t. XLII, p. 178).

SAHULKA. — *Mesure de l'équivalent mécanique par le rayonnement* (Wied. Ann. t. XLI, p. 748).

SCHILLER. — *Formes des équations de l'état gazeux* (Soc. phys. russe, t. XXII, p. 110).

1892

MICULESCU. — *Détermination de l'équivalent mécanique de la calorie* (Journal de phys. 3, t. I, p. 104).



TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I

PRINCIPE DE MAYER

CHAPITRE II

PRINCIPE DE CARNOT

CHAPITRE III

ÉTUDE DES GAZ

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES SOLIDES

CHAPITRE V

ÉTUDE DES LIQUIDES

CHAPITRE VI

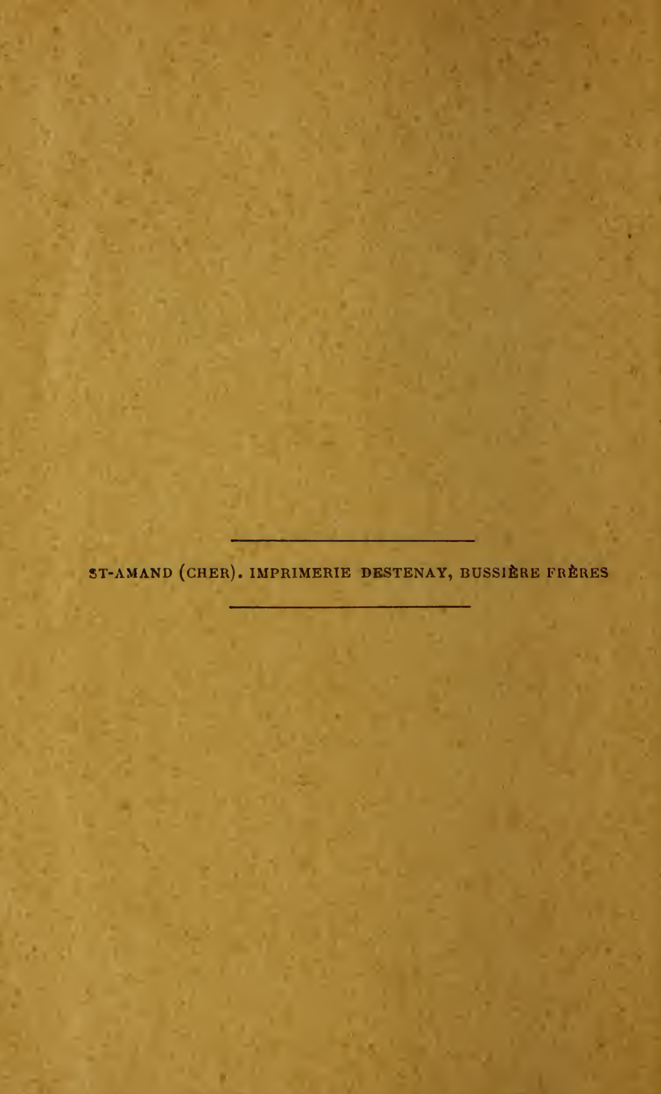
ÉTUDE DES VAPEURS SATURÉES

CHAPITRE VII

ÉCOULEMENT DES GAZ ET DES VAPEURS

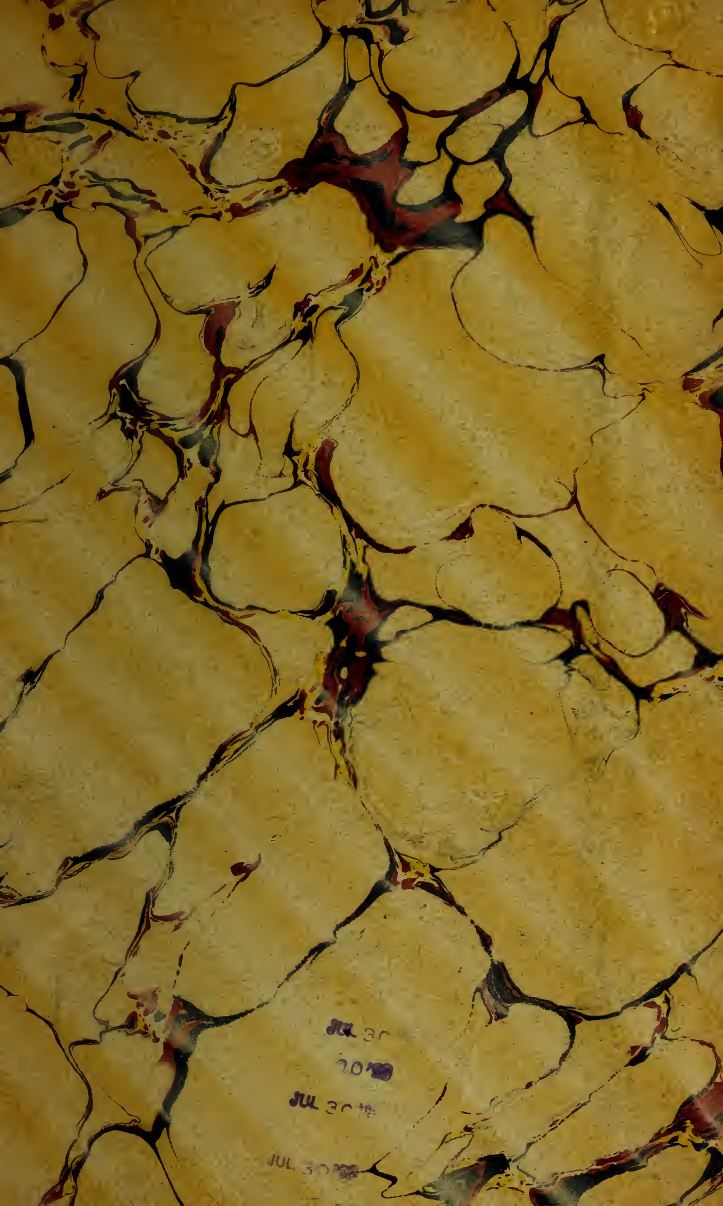
CHAPITRE VIII

ÉTUDE DES CYCLES ET DE LEUR RENDEMENT



ST-AMAND (CHER). IMPRIMERIE DESTENAY, BUSSIÈRE FRÈRES






UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 068817698